Journal für praktische Chemie

N. F. Band 151, Heft 2–3 19. Juli 1938

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl.-Japanischen Universität in Kyoto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XXI. Mitteilung:

Zur Substantivität einiger Abkömmlinge des α- und β-Amino-anthrachinons

Von **Karl Lauer**[1]) und **Liu-Shu Yen**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Mai 1938)

Es ist bekannt, daß sich die Leukoverbindungen der Acylamino-anthrachinone unterschiedlich gegenüber Baumwoll-Cellulose verhalten[2]). Dies ist nach den bisherigen Kenntnissen über das Zustandekommen von Färbungen der Küpenfarbstoffe einerseits, mit substantiven Farbstoffen andererseits sehr merkwürdig.

K. Brass konnte mit G. Torinus zeigen[3]), daß aus den alkalischen Lösungen der Leuko-Küpenfarbstoffe diese in Form ihrer freien Küpensäuren von der Cellulose aufgenommen werden und daß es sich bei dieser Aufnahme um eine Lösung handelt.

Beruht demnach das Zustandekommen der Färbungen von Küpenfarbstoffen auf einer Auflösung der phenolischen Leukosäuren in der Cellulose, dann ist es nicht ohne weiteres zu verstehen, daß zwei chemisch so weitgehend ähnliche Verbindungen wie das Benzoyl-1-amino-anthrachinon einen leicht färbenden, früher technisch als Algolgelb WG verwendeten Farbstoff darstellt, während das Benzoyl-2-amino-anthrachinon überhaupt keine Affinität zur Cellulose besitzt.

[1]) Jetzt in Heidelberg.

[2]) J. Houben, Das Anthracen u. die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 445.

[3]) Kolloid-Z. 45, 256 (1928).

Wir haben es daher unternommen, durch Versuche einen tieferen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen. Wesentlich war, ob es sich bei diesen Erscheinungen um einen grundsätzlichen Unterschied der verschiedenen Acylamino-anthrachinone handelt oder lediglich um quantitative Unterschiede, die sich aus konstitutiven Änderungen ohne weiteres ergeben.

In der Tab. 1 haben wir Versuche zusammengestellt, bei denen eine nach der Methode der American Chem. Society[1]) hergestellte Baumwoll-Cellulose verwendet wurde. Die Farbstoffe wurden in großem Überschuß von 100% des Cellulosegewichtes 1 Stunde lang einwirken gelassen, um vollständige Sättigung der Faser mit Farbstoff zu erzielen. Man erhält für die aufgenommene Menge Farbstoff reproduzierbare Werte, falls man für alle Versuche von einer Cellulose ausgeht. Verwendet man eine andere Cellulose oder eine nach anderer Methode gereinigte, dann verändern sich die Werte zahlenmäßig mehr oder weniger, nicht aber verändert sich der grundsätzliche Gang der Zahlenwerte.

Tabelle 1

Von Baumwoll-Cellulose aus der alkalischen Hydrosulfitküpe maximal aufgenommene Menge Farbstoff in % vom Cellulosegewicht

Substituent in der NH_2-Gruppe	Diss.-Konst. $K.10^5$	Amino-anthrachinon α-	β-
NH_2	—	0,00	0,00
$CH_3.CO$	1,85	6,70	0,00
$CH_2Cl.CO$ . . .	155,0	4,06	1,40
$CCl_3.CO$	sehr groß	2,06	1,62
$CH_3.CH_2.CH_2.CO$	1,49	0,56	0,34
$C_6H_5.CO$	6,00	1,26	0,03
o-$NH_2.C_6H_5.CO$.	0,67	6,12	0,24
p-$NH_2.C_6H_5.CO$.	1,15	3,00	2,48
m-$NH_2.C_6H_5.CO$.	1,67	1,58	2,96
C_6H_4.(o-COOH).CO	121,0	0,28	0,00

Bemerkenswert an den gefundenen Werten sind die folgenden Tatsachen. In der Reihe der Acetyl-, Monochlor- und Trichlor-acetyl-amine nimmt beim α-Amin die aufgenommene Menge Farbstoff ab, beim β-Amin zu. Die Wirkung des Säurerestes verhält sich in den beiden Aminen also verkehrt.

[1]) Correy u. Gray, J. Ind. Engin. Chem. **16**, 1136 (1924).

Ganz gleiche Beobachtungen sind bei den durch die drei Amino-benzoesäuren acylierten Aminen zu machen. Auch dort findet in der Reihe o-, p- und meta-amino-benzoesaures α-Amin Abnahme, beim β-Amin Zunahme der aufgenommenen Farbstoffmenge statt.

Parallel mit dieser Erscheinung laufen die Veränderungen der elektrolytischen Dissoziationskonstanten der Säuren. Der sich in den Dissoziationskonstanten zahlenmäßig aussprechende besondere Charakter der Säuren ist aber an sich keineswegs für die Veränderung der Aufnahmefähigkeit durch Cellulose verantwortlich. Dies zeigt die Untersuchung der Butyryl-amine, bei denen sich weder in der α-Reihe noch in der β-Reihe die aus der Dissoziationskonstante der Buttersäure ergebende Reihenfolge bei der Aufnahme der Farbstoffe in bezug auf die Aufnahme der Acetyl- und Chloracetyl-amine ergibt.

Während sich sonst durchgehend bei den α-Aminen eine größere Aufnahmefähigkeit zeigt als bei den β-Aminen, macht sich bei den beiden m-Amino-benzoyl-aminen die umgekehrte Erscheinung bemerkbar, die Aufnahmefähigkeit des β-Abkömmlings ist wesentlich größer als die des α-Abkömmlings.

Die m-Aminobenzoyl-amine verhalten sich also so wie die Anthrachinonyl-harnstoffe, bei denen ebenfalls die β-Derivate sich u. a. in färberischer Hinsicht vor den α-Derivaten auszeichnen [1]).

Aus den Ergebnissen der bisherigen Versuche läßt sich nicht erkennen, warum z. B. die α-Acetyl- bzw. Benzoyl-amine verhältnismäßig gut von der Baumwolle aufgenommen werden, während die entsprechenden β-Amine praktisch nicht aufgenommen werden. An sich sollten die Unterschiede in den Löslichkeiten der beiden jeweils zusammengehörenden Amine nicht so groß sein, daß das eine Amin verhältnismäßig gut in Cellulose löslich ist, das dazugehörige Isomere hingegen unlöslich.

Diese Überlegungen ließen uns vermuten, daß es sich bei der Aufnahme der Küpenfarbstoffe gar nicht um eine Auflösung der Küpensäuren in der Cellulose handelt, sondern um eine Aufnahme, die der der substantiven Farbstoffe entspricht.

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 49.

Für diese aber wird allgemein angenommen, daß Adsorption mit nachfolgender Bindung den Färbevorgang darstellt[1].

Wir haben daher zuerst einmal die Aufnahme von 1-Benzoylamino-anthrachinon (Algolgelb WG), von 1-Acetylamino-anthrachinon und von 2-(m-Aminobenzoyl)-amino-anthrachinon quantitativ in der von K. Brass und G. Torinus[2] beschriebenen Weise verfolgt. Die für die Aufnahme ermittelten Werte geben bei kleinen Konzentrationen einen konstanten Teilungskoeffizienten, scheinen also für eine Lösung zu sprechen, bei höheren Konzentrationen findet man einen Abfall der Teilungskoeffizienten. Die Ergebnisse stimmen also mit denen von K. Brass überein. Dieser erklärt den Abfall bei höherer Konzentration mit dem Entstehen von Farbstoffassoziaten bzw. mit einer Zerstörung von Farbstoff beim Reoxydieren. Wir haben uns durch Versuche davon überzeugt, daß die von uns verwendeten Farbstoffe sich durch Ausblasen mit Luft ebenso wie beim Behandeln mit Wasserstoff-Superoxyd oder Bichromat quantitativ wiedergewinnen lassen, wobei die Anwesenheit größerer oder kleinerer Mengen von Alkali und Hydrosulfit keine Rolle spielen, wenn man die Temperatur unterhalb 60° hält. Ein Farbstoffverlust ist demnach nicht die Ursache der kleiner werdenden Teilungskoeffizienten. Die Ausbildung von Assoziaten erfolgt in den konz. Lösungen sicherlich, ist nach unseren heutigen Kenntnissen vom Zustand gelöster Moleküle sogar selbstverständlich. Ob aber dieser Umstand für die geringere Löslichkeit in der Cellulose verantwortlich ist, läßt sich nicht entscheiden.

Möglich wurde eine Klärung, als sich unsere Vermutung bestätigte, daß die konstanten Teilungskoeffizienten nicht ein Beweis für eine Lösung sind, sondern dadurch Konstanz zustande kommt, daß infolge der geringen Aufnahmefähigkeit der Cellulose für diese Farbstoffe nur ein kleiner Teil einer flach verlaufenden Adsorptionskurve erfaßt wird, der dann graphisch Linearität, rechnerisch einen konstanten Teilungskoeffizienten vortäuscht. Jedenfalls ergibt die für die Adsorption übliche graphische Darstellung der $\log . x/\log . c-x$-Werte

[1] K. H. Meyer, Melliands Textilber. **9**, 573 (1928); vgl. auch J. prakt. Chem. [2] **143**, 50 (1935); **144**, 69 (1936).

[2] Vgl. Anm. 3 auf S. 49.

sowohl bei den Messungen von Brass und Torinus wie bei unseren eigenen eine Gerade (Abb. 1).

Damit war die Frage nach der Natur des Färbevorganges bei Küpenfarbstoffen neu aufgerollt. Aus den rechnerischen bzw. graphischen Ergebnissen läßt sich nun aus dem angeführten Grunde der geringen Aufnahmefähigkeit nicht mit Sicherheit schließen, ob es sich um Lösung oder Adsorption handelt. Die Einwendungen gegen die Bestimmung der Teilungskoeffizienten sind mit der gleichen Berechtigung auch gegen die Linearität der log. Kurven zu erheben.

Immerhin sprach die gleiche Wahrscheinlichkeit für Adsorption wie für Lösung. Im übrigen ist in einer Zusammen-

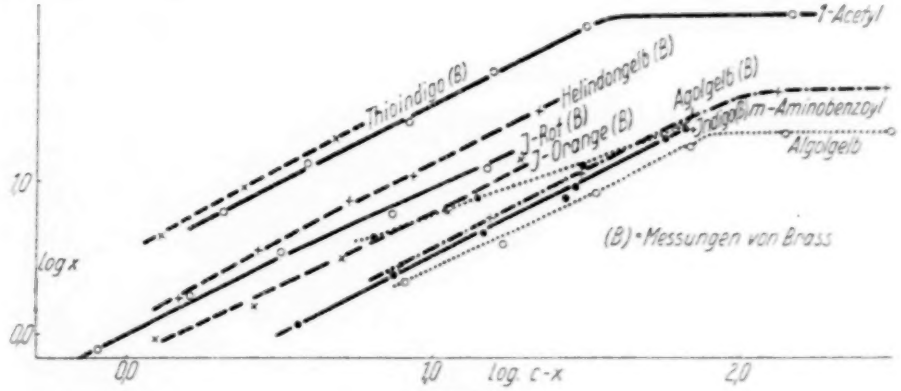


Abb. 1

Aufnahme der Farbstoffe in 0,01 Millimol (x) durch 5 g Cellulose. $c-x$ die Endkonzentration in 0,01 Millimol. Vol. 100 ccm

fassung von K. Brass diese Frage etwas unklar behandelt, da einmal von Lösung gesprochen wird, gleichzeitig aber die Anschauungen von K. H. Meyer über Wirkungen von Restvalenzen und Adsorption angenommen werden. Ein Vermischen der beiden wesensverschiedenen Vorstellungen von Lösung und Substantivität scheint aber nicht angezeigt[1]).

Im Falle der Lösung lägen die Verhältnisse so wie z. B. bei den meisten Acetatseidenfarbstoffen. Im Falle der Adsorption aber würde die Beziehung zu den substantiven Azofarbstoffen offensichtlich. Für die Aufnahme der Leuko-Küpenfarbstoffe ist demnach ihre Substantivität maßgebend, d. h.

[1]) Mschr. Text.-Ind. **46**, Heft 2 (1931).

erstens die Fähigkeit, von Cellulose adsorbiert zu werden und dann die Fähigkeit, durch starke Nebenvalenzen Bindungen einzugehen.

Substantivität bedeutet ja nichts anderes, als daß ein Farbstoff ohne Hilfsmittel von Cellulose aufgenommen wird. Für die besondere Natur substantiver Farbstoffe wurde von E. Schirm[1]) eine Theorie entwickelt, nach der für die Substantivität erstens eine genügend große, ununterbrochen aufeinander folgende Anzahl von konjugierten Doppelbindungen maßgebend ist und zweitens an den Enden dieses Systems Gruppen, die gesteigerte Restvalenzen entwickeln. Ansonsten gelten die von K. H. Meyer entwickelten Vorstellungen. Demnach wäre anzunehmen, daß die Konjugation maßgebend am Zustandekommen substantiver Färbevorgänge beteiligt ist.

Wenn das 1-Benzoylamino-anthrachinon von Cellulose adsorbiert wird, das 2-Benzoylamino-anthrachinon aber praktisch überhaupt nicht, dann würde dies bedeuten, daß sich die beiden Isomeren durch eine verschieden große Anzahl in Konjugation stehender Doppelbindungen voneinander unterscheiden, wobei die Konjugation des 1-Abkömmlings die längere sein müßte. Die üblichen chemischen Konstitutionsformeln zeigen einen solchen Unterschied nicht (I). Die einzige Möglichkeit bestünde darin, daß im 1-Abkömmling die Säureamidgruppe eine Enolform entwickeln kann, während dies beim 2-Abkömmling nicht möglich sein sollte.

Versuche, diese Enolisierung mittels Diazomethan nachzuweisen, mißlangen[2]). Dagegen gelang ein indirekter Nachweis, daß die Enolisierbarkeit der Säureamidgruppierung die Ursache der Substantivität sein muß. Bekanntlich ist die SO_2-Gruppe zur Enolisierung nicht imstande, da sie keine doppelt gebundenen Sauerstoffatome enthält[3]). Dementsprechend besitzen die beiden p-Toluol-sulfamino-anthrachinone überhaupt keine Substantivität. Ihre Lösungen zeigen unter den verschiedensten Bedingungen keinerlei Veränderung der Konzentration, die mit

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] **144**, 69 (1936).

[2]) F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. **499**, 228 (1932); **510**, 62 (1934); **521**, 95 (1935).

[3]) F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. **499**, 228 (1932).

ihnen behandelte Cellulose aller Art bleibt vollkommen farblos (Tab. 2). Zu ähnlichen Ergebnissen waren auch H. Krzikalla und B. Eistert[1]) bei der Untersuchung der Substantivität von 2,3-Oxynaphthoesäure-aryliden gekommen.

Tabelle 2

Von Baumwoll-Cellulose aus der alkalischen Hydrosulfitküpe maximal aufgenommene Menge Farbstoff in % vom Cellulosegewicht

Substituent in der NH_2-Gruppe	Diss.-Konst. $K.10^5$	Amino-anthrachinon	
		α-	β-
$C_6H_{11}.CO$	1,34	2,68	0,50
$C_6H_5.CH{=}CH.CO$.	3,50	0,12	0,10
2,3-Oxynaphthoyl- .	—	6,44	1,00
p-Toluolsulf- . . .	groß	0,00	0,00
Benzalamino-a'on . .	—	0,54	0,50

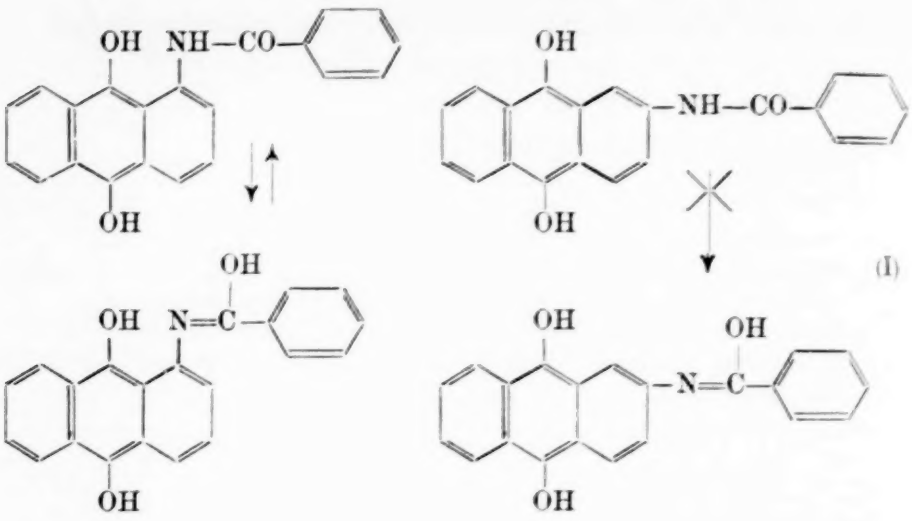
Ist demnach dadurch bewiesen, daß für die Küpenfarbstoffe dieselben Regelmäßigkeiten im Molekülbau gelten, wie für die substantiven Azofarbstoffe, so läßt sich darüber hinaus aus unseren Versuchen zeigen, daß neben der Enolisierbarkeit der Säureamidgruppe eine weitere Verlängerung der Konjugation nicht notwendig ist, um Substantivität auftreten zu lassen, da bereits die Acetyl- bzw. Chloracetyl-amine deutlich substantiv sind.

Die Ausbildung einer weiteren Hydroxylgruppe, nämlich der enolischen, würde die Annahme stützen, daß die Aufnahme der Küpensäuren eine Lösung ist, da bei einfachen Phenolen die Löslichkeit in Cellulose mit der Zunahme der Hydroxylgruppen ansteigt[2]). Um nun zu zeigen, daß nicht die enolische Hydroxylgruppe für die Substantivität maßgebend ist, haben wir die Aufnahme des 1- und 2-Benzal-amino-anthrachinons untersucht und festgestellt, daß beide von der Cellulose adsorbiert werden. Es genügt daher, zum Hervorbringen der Substantivität bei Anthrachinonabkömmlingen das Hinzutreten einer einzigen Doppelbindung in Konjugation zum Anthrachinonkern.

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] **143**, 50 (1935).

[2]) K. Brass und E. Steinhilber, Z. angew. Chem. **40**, 1218 (1923).



(I)

Aus den bisherigen Messungen ergibt sich: 1. Die Aufnahme der Leuko-Küpenfarbstoffe ist eine Adsorption. 2. Die Aufnahme zeigt die auch bei den substantiven Azofarbstoffen aufgefundenen Regelmäßigkeiten.

Bereits R. Pummerer und K. Brass[1]) haben die Substantivität der Leuko-Küpenfarbstoffe ausgesprochen. Durch die spätere Feststellung der Lösung der Küpensäuren ist diese Frage etwas verwirrt worden. Zu klären wären nun noch die Fragen: 1. Wie erklären sich die quantitativen Veränderungen der Substantivität mit wechselnden Substituenten in der Aminogruppe? 2. Erfolgt die Adsorption der Leukoverbindungen als freie Küpensäuren oder als Leukosalze, wie bei den substantiven Azofarbstoffen?

Die Substantivität ist nach dem Gesagten bedingt durch die Keto-Enol-Tautomerie in der Acetylaminogruppe. Die Lage des Enolgleichgewichtes spielt höchstens für die Dauer der Gleichgewichtseinstellung beim Färben eine Rolle, nicht aber für die Substantivität überhaupt. Die Veränderung der aufgenommenen Farbstoffmengen mit dem Wechsel des Acylrestes ist dann eine rein mengenmäßige, nicht aber eine grundsätzliche. Sicherlich spielt hierbei der Acylrest die Rolle eines Substituenten, der durch seine Restvalenzen an der endgültigen Bindung beteiligt ist.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1651 (1911).

Diese Restvalenzen können nun eine positive oder auch negative Wirkung auf die Substantivität zeigen, je nach ihrer räumlichen Lage und ihrem polaren Charakter. Weitere Aussagen lassen sich hier vorläufig nicht machen.

Die Feststellung, ob die freien Küpensäuren oder ihre Alkalisalze adsorbiert werden, ist schwer befriedigend zu machen. Cellulose selbst nimmt Alkali auf. Diese Aufnahme ist höchstwahrscheinlich eine Adsorption[1]), wenn auch manchmal Lösung angenommen wird[2]). Da Farbstoff und Alkali unabhängig voneinander aufgenommen werden und daher das Bild verschleiert wird, haben wir uns bemüht, eine Küpenlösung herzustellen, in der nur so viel Alkali anwesend war, daß die Küpensäuren vollkommen in Form ihrer Alkalisalze anwesend waren. In diesem Falle ist festzustellen, daß nicht der freie Farbstoff sondern das Alkalisalz aufgenommen wird[3]). Dies entsprach unseren Erwartungen, da auch die substantiven Azofarbstoffe in Form ihrer Salze aufgenommen werden.

Da durch die Untersuchungen von K. Brass u. J. Gayler in schöner und einwandfreier Form nachgewiesen wurde, daß die eigentliche Bindung zwischen Cellulose und freier Küpensäure erfolgt[4]), ergibt sich für das Zustandekommen der Färbungen von Küpenfarbstoffen der folgende Weg: 1. Adsorption der Leukosalze von Cellulose nach den Gesetzen der Substantivität. 2. Zerlegung der Leukosalze in freie Küpensäuren, die mit der Cellulose die eigentliche feste, „substantive" Bindung eingehen, wobei über die Natur dieser Bindung sich nichts aussagen läßt. 3. Die nachfolgende Oxydation befestigt die zwischen Cellulose und Küpensäure bestehende Bindung, wohl hauptsächlich, indem sie den Farbstoff in wasserunlösliche Form überführt.

Durch unsere Versuche ist nun die bereits von Pummerer und Brass ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei den Küpenfarbstoffen um einen substantiven Färbevorgang handelt, erwiesen worden, indem die Feststellung gelang, daß die Auf-

---

[1]) Zusammenfassung: K. Hess, Chemie d. Cellulose, Leipzig 1928, S. 730.

[2]) K. Brass u. G. Torinus, a. a. O., S. 257.

[3]) Vgl. auch A. I. Porai-Koschitz, C. **1936**, II, 3470.

[4]) Z. angew. Chem. **38**, 853 (1925).

Tabelle 3

1-Acetylamino-anthrachinon, 5 g Cellulose, 100 ccm Küpe. 21,5°. Konz. in 0,01 Millimol/100 ccm. $Q\,(x.20)/(c-x)$.

c	x	$c-x$	Q
8,50	6,45	2,05	63,0
17,00	13,10	3,90	67,2
34,00	25,85	8,15	61,8
68,00	52,55	15,45	68,3
136,00	105,00	31,00	67,8
272,00	126,50	145,50	17,4

Tabelle 4

1-Benzoylamino-anthrachinon, 5 g Cellulose, 100 ccm, 20,5°.

c	x	$c-x$	Q
10,5	2,34	8,16	5,74
21,0	4,17	16,83	4,96
42,0	8,76	33,24	5,28
84,0	17,30	66,70	5,19
160,0	20,75	139,25	2,99
320,0	21,25	298,75	1,42

Tabelle 5

(m-Aminobenzoyl-)-2-amino-anthrachinon, 100 ccm, 5 g Cellulose. 20,5°.

c	x	$c-x$	Q
10,6	2,80	7,80	7.18
21,2	5,85	15,35	7,63
42,4	12,00	30,40	7,90
84,8	22,50	62,30	7,23
169,6	39,6	130,0	4,67
339,2	43,9	295,3	2,98

Tabelle 6

Verhältnis der aufgenommenen Mengen Na- und Leuko-farbstoff aus einer Lösung des Natriumsalzes des Benzoyl-1-amino-anthrachinons. Konz. in 0,01 Millimol. Temp. 21°.

c		x		$c-x$	
Na-	Küpensäure K	Na-	K-	Na-	K-
46,0	22,8	8,8	4.6	37,2	18,2
111,0	49,2	19,9	9,7	81,1	39,5
320,4	158,8	40,9	20,7	279,5	138,1

nahme der Farbstoffe als Adsorption der Alkalisalze erfolgt. Die Annahme von Brass, daß die freien Küpensäuren die eigentlich substantiven Formen sind, die durch Lösen von der Cellulose aufgenommen werden, ist dahin zu erweitern, daß die Substantivität durch zwei Teilvorgänge charakterisiert ist, von denen der erste die Adsorption der Leukosalze ist, während der zweite, die eigentliche Bindung, nach den Versuchen von Brass einwandfrei durch die freien Küpensäuren erfolgt. Daß es sich dabei um eine Lösung handelt, ist unwahrscheinlich und unbewiesen.

Die aufgenommene Menge Farbstoff wurde nach dem Ausblasen eines aliquoten Teiles der Küpe mit Luft bestimmt, im Filtrat und Waschwasser vom Farbstoff das Natrium durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt.

Cellulose: Für die Versuche wurde eine Standard-Cellulose amerikanischer Herkunft verwendet. Asche 0,28, Kupferzahl 0,17, α-Cellulose 99,8%.

Versuche: Die Versuche wurden in der von Brass beschriebenen Weise (a. a. O.) ausgeführt. Die verwendeten Acylamino-anthrachinone stellten wir nach bekannten Methoden selbst her.

1-Acetylamino-a′on: gelbe Nadeln, Schmp. 215°. Färbung gelb.
2-Acetylamino-a′on: gelbe Blättchen, Schmp. 258—259°.
1-Chloracetylamino-a′on: braune Blättchen, Schmp. 216°. Färbung rotbraun.
2-Chloracetylamino-a′on: braune Blättchen, Schmp. 228°. Färbung braungelb.
1-Trichloracetylamino-a′on: braune Nadeln, Schmp. 291°. Färbung braun.
2-Trichloracetylamino-a′on: braune Blättchen, Schmp. 229°. Färbung gelbbraun.
1-Butyrylamino-a′on: Schmp. 313°. Färbung schmutzig-grau.
2-Butyrylamino-a′on: braune Nadeln, Schmp. 195°. Färbung braun.
1-Benzoylamino-a′on: Schmp. 256°. Färbung gelb.
2-Benzoylamino-a′on: Schmp. 227°. Färbung gelb.
1-(p-Toluolsulfamino-)-a′on: gelbes Pulver, Schmp. 228°.
2-(p-Toluolsulfamino-)-a′on: Schmp. 304°.
1-Cinnamylamino-a′on: gelbe Nadeln, Schmp. 126°. Färbung gelb.
2-Cinnamylamino-a′on: braune Blättchen, Schmp. 188°. Färbung braun.
2,3-Oxynaphthoyl-)-1-amino-a′on: braunes Pulver, Schmp. 241°. Färbung rotbraun.
(2,3-Oxynaphthoyl-)-2-amino-a′on: braunes Pulver, Schmp. 274°. Färbung baige.

1-Benzalamino-a′on: rotes Pulver, Schmp. 245°. Färbung rot.
2-Benzalamino-a′on: braune Nadeln, Schmp. 188°. Färbung braun.
(o-Aminobenzoyl)-1-amino-a′on: rote Blättchen, Schmp. 236°. Färbung rot.
(o-Aminobenzoyl)-2-amino-a′on: braunes Pulver, Schmp. 301°. Färbung braun.
(m-Aminobenzoyl)-1-amino-a′on: dunkelrotes Pulver, Schmp. 239°. Färbung bordeaux.
(m-Aminobenzoyl)-2-amino-a′on: Schmp. 297°. Färbung braun.
(p-Aminobenzoyl)-1-amino-a′on: rotes Pulver, Schmp. 249,5°. Färbung rot.
(p-Aminobenzoyl)-2-amino-a′on: braunes Pulver, Schmp. 299°. Färbung orange.
1-Hexahydrobenzoylamino-a′on: rotes Pulver, Schmp. 250°. Färbung rot.
2-Hexahydrobenzoylamino-a′on: braune Nadeln, Schmp. 297°. Färbung braun.

Anschr. d. Verf.: Dr. K. Lauer, Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 63

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

Über die Spaltung alicyclischer Äther

Von **Walter Hückel** und **Horst Bretschneider**

(Eingegangen am 9. Mai 1938)

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung ergab sich die Notwendigkeit, Methyl- und Äthyläther alicyclischer Alkohole so zu spalten, daß die Konfiguration am alicyclischen Rest erhalten bleibt. Von den verschiedenen bekannten Verfahren zur Spaltung von Äthern erwies sich als brauchbar nur die von P. Schorigin[1]) angegebene Umsetzung mit Natriumäthyl; dieses Reagens spaltet die genannten unsymmetrischen Äther vorzugsweise in der gewünschten Richtung unter Erhaltung der Konfiguration. Nicht gelang dagegen eine Spaltung mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium, dessen Wirksamkeit neuerdings bei Phenoläthern erprobt worden ist[2]); ebensowenig wirkten metallenes Natrium[3]) und Natriumamid[4]) ein. Auch die Einwirkung von Säurechloriden in Gegenwart von Komplexbildnern[5]) hatte nicht das gewünschte Ergebnis. Weiter ließ sich der Gedanke nicht verwirklichen, durch Oxydation mit Chromylchlorid die dem Äthersauerstoff benachbarte CH_2- bzw. CH_3-Gruppe anzugreifen und dadurch ein hydrolysierbares Halbacetal zu schaffen; es wurde vielmehr auch bei vorsichtigster Arbeitsweise quantitativ Keton erhalten, ein Zeichen dafür, daß die Oxydation am tertiären Wasserstoffatom der alicyclischen Komponente angreift. Ebensowenig führte eine vorsichtige Chlorierung, die am aliphatischen Radikal hätte angreifen können, zum Ziel.

[1]) P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1931 (1910).
[2]) P. Sartoretto u. F. Sowa, J. Amer. chem. Soc. **59**, 603 (1937).
[3]) P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 176 (1923); **57**, 1627 (1924).
[4]) M. Mottier, Helv. chim. Acta **18**, 840 (1935).
[5]) H. Meerwein, J. prakt. Chem. [2] **134**, 51 (1933).

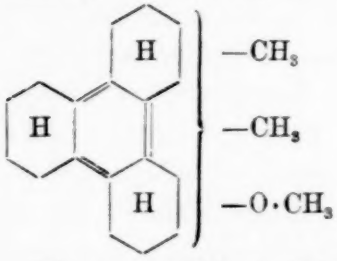
Beschreibung der Versuche

Als Beispiele für zu spaltende Äther wurden Methyl-cyclohexyl-äther, l-Menthyl-äthyläther und d-Neomenthyläther gewählt.

Methyl-cyclohexyläther (Sdp. 135,5°) wurde durch katalytische Hydrierung von Anisol im Rührautoklaven mit Nickelkatalysator dargestellt. 250 g Anisol nahmen mit 25 g Katalysator bei 170—180° und 70 Atm. während 24 Stunden die berechnete Menge Wasserstoff auf.

Bortrifluorid-ätherat: In mit Eis–Kochsalzmischung gekühltes Anisol wurde unter dauernder Kühlung langsam Bortrifluorid eingeleitet. In Kohlensäureschnee erstarrte das Reaktionsprodukt zu Krystallen vom Schmp. −14°.

Beim Erwärmen über 0° zersetzt sich die Verbindung. Verlangsamt man die Zersetzung durch Kühlung, so erhält man eine dickflüssige Masse, aus der beim Abkühlen Krystallblättchen herauskommen. Diese werden abgesogen und rasch in Äther aufgenommen; die Lösung wird mit Natronlauge durchgeschüttelt und getrocknet. Der nach dem Abdampfen hinterbleibende Rückstand läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 159°. Die Analyse stimmt auf ein Dimethyl-methoxy-dodekahydro-triphenylen:



3,933 mg Subst.:
122,18 mg CO_2, 3,625 mg H_2O.

$C_{21}H_{30}O$	Ber.	C 84,65	H 10,11
	Gef.	„ 84,71	„ 10,08

Eine brauchbare Methoxylbestimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht durchgeführt werden; immerhin ergab ein Versuch die Gegenwart von Methoxyl (etwa 7,4%). Die von den Krystallen abfiltrierte Flüssigkeit trennte sich in 2 Schichten; die obere zeigte nach dem Aufarbeiten mit Lauge den Sdp. 140°; die untere, dunkelrote Schicht, die die Hauptmenge bildet, hinterließ nach gleichem Aufarbeiten eine farblose, undestillierbare, allmählich glasig werdende Masse. Auf nähere Untersuchung wurde verzichtet.

24 g Hexahydroanisol, 30 g Benzoylchlorid und 30 ccm Chloroform wurden mit 10 g gepulvertem, wasserfreiem Zink-

chlorid versetzt. Das Gemisch erwärmte sich und entwickelte Methylchlorid. Die Flüssigkeit wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser ausgeschüttelt und mit Bicarbonat gewaschen. Erhalten wurden:

21 g Cyclohexylchlorid, Sdp. 143°, 3 g Cyclohexylbenzoat,
23 g Benzoesäure-methylester, Sdp. 199°, — Methylchlorid.

l-Menthyl-äthyläther. Das zur Darstellung erforderliche Mentholat wurde, rascher als durch Umsetzung von l-Menthol mit Natrium, aus in Toluol gelöstem Menthol mit Natriumamid erhalten, wobei die Mentholatbildung schon nach 4 Stdn. beendet war. Das in Toluol gelöste Mentholat wurde mit Äthylbromid gekocht, das Reaktionsprodukt wie üblich aufgearbeitet.

l-Menthyläthyläther, $Sdp._{11}$ 87,5°.
$d_4^{20°} = 0{,}8520$, $n_D^{20°} = 1{,}44193$, $M_D = 57{,}195$, ber. 57,06.
$\alpha_D^{20°} = -85{,}20°$, $[\alpha]_D^{20} = -100{,}0°$.

d-Neomenthyläther. 20 g d-Neomenthol[1]), über sein 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmp. 153° gereinigt, wurden in 50 ccm Toluol gelöst und mit 20 g (entspr. 4 Mol) fein gepulvertem Natriumamid versetzt. Beim Erwärmen setzt eine lebhafte Ammoniakentwicklung ein, die bald nachläßt und nach 2 Stdn. beendet ist. Dann wird noch 4 Stunden gelinde im Luftbad gekocht, abkühlen gelassen, die Toluollösung vom nicht umgesetzten Amid abgegossen und unter tropfenweiser Zugabe von 15 g Äthylbromid 8 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Toluols i. V. über Natrium fraktioniert. Ausbeute 18,3 g.

d-Neomenthyl-äthyl-äther, $Sdp._{11}$ 84,5°.
$d_4^{20,0} = 0{,}8584$, $n_D^{20,0} = 1{,}44364$, $M_D = 56{,}96$, ber. 57,06.
$\alpha_D^{20} = +26{,}15°$, $[\alpha]_D^{20} = +30{,}50°$.

Beim Vergleich der Äther des l-Menthols und d-Neomenthols ist die Geltung der Auwers-Skitaschen Regel sehr deutlich ausgeprägt, während bei den freien Alkoholen wie ihren Estern die Unterschiede so gering sind[2]), daß man darauf mit Sicherheit keine Konfigurationszuordnung treffen kann. Bei

[1]) Von der Firma Schimmel & Co. freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
[2]) O. Zeitschel u. H. Schmidt, Ber. 59, 2298 (1926).

den Äthern erscheint dagegen das Neomenthol ausgesprochen als Verbindung mit cis-Stellung nachbarständiger Substituenten: Höhere Dichte, höherer Brechungsindex, aber niedrigere Molrefraktion als die trans-Form. Auf den geringen Siedepunktsunterschied i. V. dürfte kein Gewicht zu legen sein.

Spaltung von l-Menthyl-äthyläther durch Natriumäthyl

Zu 18,5 g l-Menthyl-äthyläther und 3,5 g Natriumschnitzeln in 50 ccm Cyclohexan werden langsam 15 g Quecksilberdiäthyl (oder 9,0 g Bleitetraäthyl), in Cyclohexan gelöst, zugetropft. Die Reaktionsflüssigkeit kommt unter Butanentwicklung ins Sieden. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann Wasser zugesetzt.

Die Cyclohexanlösung enthält:

5,5 g 3-Äthylmenthan	$Sdp._{11}$ 87—89°
11 g l-Menthol	„ 97°

In der gleichen Weise konnte d-Neomenthyläthyläther gespalten werden. Das entstehende Gemisch von Neomenthol und Äthylmenthan zeigte die Drehung $\alpha_D = +16{,}75°$ und ließ sich durch Destillation nicht vollständig trennen. Das Neomenthol wurde daraus als saures Phthalat vom Schmp. 147° herausgeholt und charakterisiert.

Oxydation von l-Menthyläthyläther mit Chromylchlorid

18,5 g l-Menthyl-äthyläther, in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden unter sehr guter Kühlung langsam (!) mit 31 g Chromylchlorid in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Es bildete sich unter starker Wärmeentwicklung ein schokoladebrauner Niederschlag, der abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde. Das trockne Pulver wurde langsam in 200 ccm wäßriger Schwefeldioxydlösung, in die währenddessen weiter Schwefeldioxyd eingeleitet wurde, eingetragen. Die Lösung wurde mehrfach ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verd. Natronlauge gewaschen.

Ausbeute: 13,5 g l-Menthon.

l-Menthyl-methyläther reagiert ebenso.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg,
Hansische Universität

Untersuchungen in der Pyridin- und Chinolinreihe

Von **Paul Rabe**

(Eingegangen am 16. Mai 1938)

1. Einleitung; Geschichtliches

Die chemische Erforschung der Alkaloide der Chinarinde ist wiederholt in Wechselwirkung zur Chemie des Steinkohlenteers getreten.

Am Anfang steht als erste Reaktion zur Analyse des Chinins dessen Behandlung mit Ätzkali in der Wärme durch Carl Gerhardt. Das geschah noch zu einer Zeit, in der es sehr schwierig war, das „freie Chinin im krystallisierten und reinen Zustande zu erhalten".

Jene Reaktion wird in ihrer geschichtlichen Bedeutung[1]) kaum noch vom Schrifttum beachtet; außerdem wird sie sachlich nicht immer zutreffend wiedergegeben.

Gerhardt hatte sich nämlich vorgenommen, eine „chemische Klassifikation der organischen Substanzen" zu gründen. Auf dem Wege der Zersetzung wollte er[2]) „eine einzige Reihe der Körper der organischen Chemie, die mit der Gehirnsubstanz anfängt und sich mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak endigt" — „Theorie der copulierten Körper" — als „den höchsten Grad der Vollkommenheit" erreichen. Es würden die Körper der organischen Chemie „untereinander ein unermeßliches Netz bilden".

[1]) Am aufschlußreichsten sind die Abhandlungen im J. prakt. Chem. (Gerhardt, Über die chemische Klassifikation der organischen Substanzen) **25**, 255 (1842); **27**, 255 (1842); **28**, 34 u. 65 (1843). Vgl. auch Liebigs Ann. Chem. **42**, 310 (1842); **44**, 279 (1842).

[2]) Das Zitierte findet man im J. prakt. Chem. **27**, 446 u. 462 (1842).

Um einen solchen Zusammenhang aufzudecken, studierte er unter anderem die Zersetzungsprodukte von organischen Basen, insbesondere von Pflanzenbasen. Für seinen Zweck erschien ihm — im Sinne der Typentheorie[1]) — von allen Agentien das Ätzkali am meisten zu Zersetzungsversuchen geeignet, da „seine Reaktionsweisen bestimmt und völlig charakterisiert sind. Es hat außerdem den Vorteil, daß es kein fremdartiges Element in die neuen Produkte hineinbringt, so daß man immer mehr Hoffnung hat, Produkte zu finden, die sich auch bei der Vegetation oder in der tierischen Ökonomie bilden, als wenn man solche Agentien wie Chlor, Brom oder Salpetersäure anwendet“[2]).

Gerhardt hat zuerst das Chinin, dann das Cinchonin und Strychnin zersetzt und angegeben, als ein Zersetzungsprodukt entstehe eine und dieselbe Base, ein Öl von charakteristischem Geruch. Er benannte die Base, weil er das Chinin zuerst behandelt hatte, Chinoilin[3]) oder Chinolein[4]) bzw. Quinoléine. Im Deutschen gebraucht man aber nach dem Vorschlage von Berzelius[5]) den Namen Chinolin.

Diese Namensgebung unter Anlehnung an „Chinin“ beruht aber auf einem Irrtum. Denn, wie Wischnegradsky und Butlerow[6]) bewiesen haben, entsteht aus den beiden China-Alkaloiden nicht die gleiche Base[7]), sondern aus Cinchonin entsteht das Chinolin, eine sauerstofffreie Base, aus Chinin eine sauerstoffhaltige, das jetzige p-Methoxy-chinolin.

Das Chinolin bildet sich aber, wie die Chemie des Steinkohlenteers lehrt, auch bei der trockenen Destillation der Stein-

---

[1]) Vgl. J. prakt. Chem. **27**, 445 (1842).

[2]) J. prakt. Chem. **28**, 66 (1843).

[3]) Liebigs Ann. Chem. **42**, 343 (1842).

[4]) J. prakt. Chem. **28**, 67 (1843).

[5]) Berzelius, Jahres-Berichte **23**, 357 (1844).

[6]) Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1253 (1878); **12**, 2093 (1879).

[7]) Was die Angabe von Gerhardt über das Auftreten von Chinolin unter den Zersetzungsprodukten des Strychnins betrifft, so ist das Erhitzen des Strychnins mit Kali, soweit ich sehe, nur einmal wiederholt worden, nämlich von Heinrich Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 1977 (1882), wo er schreibt: „Anfangs geht eine milchige Trübung von chinolinartigem Geruch über, später folgen schwere, gelbe Tropfen, die zum Teil im Kühler erstarren“.

kohlen. Denn Hoogewerff und van Dorp[1]) haben 1882 die Identität des Leukols, das bereits 1834 Runge im Steinkohlenteer entdeckt hatte, mit der Base aus Cinchonin bewiesen. Seitdem wich die ältere Benennung Leukol der jüngeren Chinolin als der Muttersubstanz einer großen Klasse von Verbindungen.

Am Ende der eingangs herausgestellten Wechselwirkung steht die Synthese der Muttersubstanz der China-Alkaloide, des Rubans[2]), aus Bestandteilen des Steinkohlenteers[3]), nämlich einerseits aus dem 4-Picolin, hinweg über die β-(4-Piperidyl)-propionsäure, und andererseits aus dem Lepidin (4-Methyl-chinolin), hinweg über die Cinchoninsäure. Und der wirksamste Bestandteil der fieberstillenden Chinarinde, das Hydrochinin — es ist der ständige Begleiter des Chinins in dem Chinin des Handels[4]) — läßt sich, ausgehend vom Lepidin, synthetisieren[5]) dadurch, daß es einerseits über β-Kollidin (3-Äthyl-4-methyl-pyridin) in die β-(3-Äthyl-4-piperidyl)-propionsäure und andererseits in die Chininsäure verwandelt wird.

Diese und andere Synthesen[6]) in der Reihe der Rubane bestehen in der „Copulation" (Gerhardt, vgl. oben) einer Chinolin-4-carbonsäure mit einer β-(4-Piperidyl)-propionsäure zu einem China-toxin.

In den China-toxinen begegnen sich insofern Analyse und Synthese, als die China-Alkaloide unter bestimmten Bedingungen sich in die ihnen struktur-isomeren China-toxine umlagern und umgekehrt aus den China-toxinen durch partielle Synthese

---

[1]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **1**, 1 (1882).

[2]) Zur Wahl dieses Trivialnamens vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 523 (1922).

[3]) Rabe u. K. Kindler, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1846 (1919); Rabe, K. Kindler u. O. Wagner, ebenda **55**, 532 (1922); Rabe u. S. Riza, Liebigs Ann. Chem. **496**, 151 (1932).

[4]) Die Handelsware enthält etwa 10% Hydro-chinin.

[5]) Rabe u. K. Kindler, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1843 (1919); Rabe u. E. Jantzen, ebenda **54**, 925 (1921); Rabe, G. Volger u. A. Schultze, ebenda **64**, 2493 (1931); Rabe u. A. Schultze, ebenda **64**, 2497 (1931); Wilfrid Schowalter, Diss. Hamburg 1936.

[6]) Gustav Hagen, Diss. Hamburg 1934: „Die Synthese der vier stereo-isomeren 6'-Methoxy-rubanole und die Umwandlung von Rubanolen in Rubane".

wieder entstehen. So wurde das Chinin aus dem China-toxin partiell synthetisiert[1]).

Für die Totalsynthese erwuchs also die Doppelaufgabe, jene Säuren der Pyridin- und der Chinolinreihe sowohl prinzipiell zu synthetisieren wie präparativ in ausreichender Menge herbeizuschaffen.

Auf diesen Wegen wurde auch ich zu Untersuchungen in der Pyridin- und Chinolinreihe geführt. Die folgenden Abhandlungen bringen aber nicht nur Beiträge zu Aufgaben der präparativen, sondern auch Beiträge zu Fragen der theoretischen Chemie.

II. Die Synthese des 4-Oxymethyl-piperidins aus Citronensäure

(In Gemeinschaft mit Otto Spreckelsen[2]) u. Liselotte Wilhelm[3])

Wie oben in I. auf S. 67 erörtert ist, hatte die Totalsynthese des Rubans außer der Synthese der Cinchoninsäure die der β-(4-Piperidyl)-propionsäure zur Voraussetzung. Sie gründete sich auf der Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe des 4-Methyl-pyridins; dessen Kondensation mit Chloral schaffte die Kette der drei Kohlenstoffatome, die die Bildung einer Propionsäure verlangt.

Zur Synthese der Piperidyl-propionsäure hätte man sich auch der Conradschen Malonestersynthese bedienen können. Zu dem Ende hat man den Malonsäureester entweder mit dem Halogenid des 4-Oxymethyl-pyridins (vgl. unten Formel IV) oder mit dem Halogenid des 4-Oxymethyl-piperidins (V) zur Reaktion zu bringen.

Als ich gegen Ende des Weltkrieges dahin zielende Versuche in Gemeinschaft mit David Selikin[4]) begann, waren zwar jene Alkohole nicht bekannt, wohl aber ihre Synthese aus einer Pflanzensäure, der Citronensäure vorbereitet. Sie geht bekanntlich unter Einwirkung von Harnstoff bzw. ihr Ester unter Einwirkung von Ammoniak unter Ringschluß in einen Abkömmling des Pyridins über, in die 2,6-Dioxy-pyridin-4-carbonsäure, die sogenannte Citrazinsäure (I). Aus ihr

---

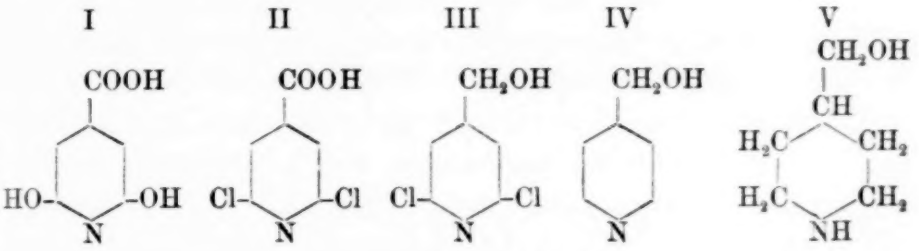
[1]) Rabe u. K. Kindler, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 466 (1918).

[2]) Diss. Hamburg 1922. [3]) Diss. Hamburg 1937.

[4]) Herr David Selikin ist 1918 in seine Heimat Rußland zurückgekehrt und seitdem verschollen.

müßten durch Reduktion jene Alkohole hervorgehen. Den ersten Schritt zur Reduktion hatte man schon getan: man hatte sie in die 2,6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure (II) übergeführt. Damit hatte man, was nicht unwichtig ist, zugleich das Ringgefüge verfestigt. Unsere erste Aufgabe bestand also darin, durch Wahl geeigneter Reduktionsmittel bis zum Oxymethylpyridin oder weiter bis zum Oxymethyl-piperidin vorzudringen.

Als nun Rabe und Spreckelsen die Versuche Selikins fortsetzten und die Einwirkung von Zinn und konz. Salzsäure studierten, erhielten sie 4-Oxymethyl-2,6-dichlor-pyridin (III). Es hatte sich also eine Reaktion vollzogen, die am wenigsten zu erwarten war: Durch den Wasserstoff in statu nascendi wurde nicht Chlor durch Wasserstoff ersetzt, sondern die Säure wurde zu einem Alkohol reduziert[1]). Außerdem bildete sich unter dem Einfluß der starken Salzsäure durch Hydrolyse Ammoniak.



Aus äußeren Gründen wurde die Untersuchung damals nicht weitergeführt. Etwa 10 Jahre später wurde die Darstellung dieses Dichlor-pyridyl-carbinols von zwei Seiten beschrieben. Man war ebenfalls von der Dichlor-pyridin-carbonsäure ausgegangen. R. Graf und A. Weinberg[2]) übertrugen die Rosenmundsche Aldehydsynthese auf das Chlorid der Dichlor-pyridin-carbonsäure, indem sie dessen Auflösung in Xylol mit katalytisch angeregtem Wasserstoff reduzierten. Unter den von ihnen angewendeten Bedingungen vermochte also, ähnlich wie oben der Wasserstoff in statu nascendi, auch der katalytisch angeregte Wasserstoff (trotz erhöhter Temperatur) das kerngebundene Chlor nicht zu substituieren[3]). Den Aldehyd

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung.
[2]) J. prakt. Chem. **134**, 177 (1932).
[3]) Auch hierzu vgl. die folgende Abhandlung.

disproportionierten dann Graf und Weinberg zu Alkohol und Säure. — Und J. P. Wibaut und J. Overhoff[1]) schlugen den Weg über das 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin ein: sie reduzierten dieses Nitril nach der Methode von Stephen in trocknem Äther mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff mit dem „unerwarteten Ergebnis", daß nicht ein Aldimin entstand, sondern „in glatter Reaktion" das 4-Aminomethyl-2,6-dichlor-pyridin[2]). Dieses Amin endlich behandelten sie mit salpetriger Säure.

Die Untersuchung von Rabe und Spreckelsen wurde von Rabe und Liselotte Wilhelm 1935 wieder aufgenommen. Sie bestätigten die Beobachtungen von Spreckelsen: Die Dichlorsäure wird von Zinn und Salzsäure nur langsam reduziert. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen konnte die Ausbeute bis auf 36% gesteigert werden.

Die Enthalogenisierung des Dichloralkohols zum 4-Oxymethyl-pyridin(IV) gelingt mit katalytisch angeregtem Wasserstoff im basischen Medium (Palladium-hydroxydul, niedergeschlagen auf Bariumcarbonat, methyl-alkoholisches Kali und eine Spur von Palladium-mohr). Die Ausbeute betrug 70%.

Während Frl. Wihelm mit ihren Versuchen beschäftigt war, hat R. Graf[3]) die Gewinnung des 4-Oxymethyl-pyridins beschrieben. Er reduzierte das Nitril der Pyridin-4-carbonsäure mit Chromo-acetat zum 4-Amino-methyl-pyridin und ließ auf das Amin salpetrige Säure einwirken.

Der letzte Schritt, die Kernhydrierung des Pyridincarbinols zum 4-Oxymethyl-piperidin (V), ist der einfachste. Sie verläuft im sauren Medium quantitativ, wenn elementarer Wasserstoff in salzsaurer (nicht schwefelsaurer) Lösung bei Gegenwart von aktiviertem[4]) Platinmohr, Überdruck (3 Atm) und erhöhter Temperatur (65°) auf den Alkohol der Pyridinreihe einwirkt[5]).

---

[1]) Recueil Trav. chim. Pas-Bas **32**, 55 (1933).

[2]) Auch hierauf geht die folgende Abhandlung ein.

[3]) R. Graf, J. prakt. Chem. **146**, 88 (1936).

[4]) G. Vavon, Ann. Chim. [9] **1**, 149 (1914).

[5]) Vgl. hierzu die Zusammenstellung aus dem Schrifttum und die Überlegungen, die Gunther Volger in seiner Dissertation: „Über die Reduktion der Pyridyl-acrylsäuren zu den Piperidyl-propionsäuren" Hamburg 1930, S. 15—28 u. 47—55, bringt.

Beide Alkohole sind farblos und bilden Krystalle, die an der feuchten Luft zerfließen und zwar ungewöhnlich rasch die des Alkohols der Piperidinreihe. Beide besitzen einen ausgeprägten Duft, der erste einen pyridinartigen, der zweite einen sperminartigen.

Beschreibung der Versuche

Reduktion der 2,6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure[1]) zu 4-Oxy-methyl-2,6-dichlor-pyridin[2])

Die Reduktion wurde mit Zinn und 30%-iger Salzsäure vorgenommen. Da hierbei die Ausbeute von Art und Form des verwendeten Zinns abhängt, läßt sich eine Vorschrift nicht geben.

20 g Dichlor-pyridin-4-carbonsäure wurden in 500 ccm 30%-iger Salzsäure in einem geräumigen Kolben unter Rühren und Erwärmen im siedenden Wasserbade gelöst, dann 30 g granuliertes Zinn auf einmal zugesetzt und das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter diesen Bedingungen weiter behandelt. Das Filtrat von zwei so durchgeführten Versuchen wurde unter Minderdruck zur Entfernung von Chlorwasserstoff eingeengt und die hinterbliebene Lösung auf 500 ccm verdünnt. Beim Stehen über Nacht schied sich unangegriffene Dichlorsäure ab.

---

[1]) Zu ihrer Bereitung geht man von der Citrazinsäure aus. Wir gewannen sie nach dem Verfahren von Behrmann u. A. W. Hofmann [Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2687 (1884)] aus Citronensäure in einer Ausbeute von 35%. Ihre Umsetzung mit Phosphor-oxy-chlorid mußte für unsere präparativen Zwecke ausgestaltet werden. Um nämlich die Menge und dadurch den Druck des bei der Umsetzung sich bildenden Chlorwasserstoffs zu verringern, setzten wir im Sinne der Gleichungen

$$3\,ROH + POCl_3 = 3\,RCl + H_3PO_4$$
$$H_3PO_4 \text{ ab } 180° = HPO_3 + H_2O$$
$$2\,H_2O + POCl_3 = HPO_3 + 3\,HCl$$

Phosphorpentoxyd zu.

80 g Citrazinsäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge P_2O_5 und der doppelten $POCl_3$ im Autoklaven im Verlauf 1 Stunde auf 180° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser und Eis durchgearbeitet. Dabei schied sich ein Gemenge von Dichlorsäure und kohligen Nebenprodukten ab. Die wäßrige Lösung enthält praktisch keine Dichlorsäure. Dem Gemenge wurde die Dichlorsäure durch Auskochen mit Äthanol entzogen. — Die Ausbeute betrug durchschnittlich 80% der Theorie.

[2]) Liselotte Wilhelm, Diss. Hamburg 1937.

Dem Filtrat wurde der Dichlor-alkohol mit Äther (mit Hilfe eines Kutscher-Stendel-Apparates) entzogen. Der Ätherrückstand wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an so gereinigter Substanz unter Berücksichtigung der zurückgewonnenen Dichlorsäure betrug (im höchsten Falle) 36 % d. Th.[1].

Das 4-Oxymethyl-2,6-dichlor-pyridin besitzt Eigenschaften, die inzwischen, wie oben erwähnt, von Graf und Weinberg angegeben sind. Nur war unser Präparat reiner, es bestand nicht aus „fast farblosen Nädelchen vom Schmp. 131 bis 132°", sondern schon Spreckelsen erhielt aus Wasser „glänzende, weiße Schuppen vom Schmp. 133°".

Der Benzoylester krystallisiert nach Spreckelsen aus Äthanol „in derben Prismen vom Schmp. 121°", während Graf und Weinberg farblose Nädelchen vom Schmp. 119—120° in Händen hatten.

Reduktion des 4-Oxymethyl-2,6-dichlor-pyridins zu 4-Oxymethyl-pyridin

(Liselotte Wilhelm)

In Anlehnung an die für analytische Zwecke von Busch und Stöve[2] angegebenen Vorschrift wurde die Ersetzung des Chlors durch Wasserstoff vorgenommen; wegen der Isolierung des Reduktionsproduktes als Hydrochlorid wurde das $CaCO_3$ durch $BaCO_3$, um die Verschmierung des Katalysators zu vermeiden, das äthylalkoholische Kali durch das beständige methylalkoholische ersetzt und zur Erleichterung der Reduktion eine Spur vom Palladium-mohr hinzugefügt.

Man schüttelte eine Auflösung von 9,1 g Oxymethyl-dichlor-pyridin in 300 g 2,5 %-igem methylalkoholischen Kali in Anwesenheit von 20 g des $BaCO_3$-Katalysators[3] und einer Spur Palladium-mohr in einer Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur und gewöhnlichem Druck. Nach beendeter Aufnahme von Wasserstoff[4] filtrierte man ab, versetzte die alko-

[1] Die Ausbeute ist begrenzt, da ein Teil der Dichlorsäure einer Hydrolyse unter Bildung von Ammoniak anheimfällt.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1056 (1906).

[3] Zu seiner Bereitung ging man aus von 50 g frisch gefälltem $BaCO_3$ und 1 g $PdCl_2$.

[4] Bei keinem der zahlreichen Versuche wurde die berechnete Menge Wasserstoff verbraucht.

holische Lösung mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion, destillierte den Alkohol ab, entfernte das aus dem Katalysatorträger herausgelöste Barium quantitativ durch die eben ausreichende Menge Schwefelsäure und dampfte endlich die salzsaure Lösung bei Minderdruck (Temperatur des Wasserbades 60—65°) ein. Dem Rückstande entzog Äthanol das organische Hydrochlorid. Es läßt sich aus Äthylalkohol oder besser noch aus Amylalkohol umkrystallisieren. Ausbeute an 4-Oxymethyl-pyridinium-chlorid 5,9 g oder 71% d. Th. (Bei anderen Versuchen schwankte die Ausbeute zwischen 65—76,5% d. Th.)

Aus dem Hydrochlorid wurde die Base mit der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung in Freiheit gesetzt. Die von NaCl abfiltrierte Lösung hinterließ die Base als ein leicht erstarrendes Öl. Zum Umkrystallisieren diente Äther–Petroläther.

Das 4-Oxymethyl-pyridin, derbe, farblose Krystalle vom unscharfen Schmp. 47—50°[1]), bläut in wäßriger Lösung Lackmus stark. Löslich ist es in Wasser und Äthanol leicht; in warmem Äther leicht, schwer in kaltem; unlöslich in Petroläther. Es ist sehr hygroskopisch und wird durch den Luftsauerstoff, besonders am Licht[2]), unter Verfärbung angegriffen.

3,661 mg Subst.: 8,878 mg CO_2, 2,085 mg H_2O. — 4,216 mg Subst.: 0,446 ccm N (16,5°, 761 mm).

C_6H_7ON	Ber. C 66,02	H 6,47	N 12,84
	Gef. „ 66,14	„ 6,47	„ 12,53

Das Hydrochlorid zieht ebenso wie die freie Base, wenn auch langsamer, Wasser an. Aus Äthyl- oder Amylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 175° u. Zers.[3])

0,0607 g Subst.: 0,0608 g AgCl.

$C_6H_7ON.HCl$ Ber. Cl 24,35 Gef. Cl 24,78

Den Benzoesäureester erhält man, wenn man auf die benzolische Lösung der Base Benzoylchlorid in der Wärme einwirken läßt und aus dem so gebildeten salzsauren Salz den Ester in Freiheit setzt. Er stellte ein zähflüssiges Öl dar, das noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sein

[1]) Nach Graf (a. a. O.) Erstarrungspunkt etwa 40°.
[2]) Vgl. hierzu H. Freytag, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 32 (1936).
[3]) Nach Graf (a. a. O.) Schmp. 164° u. Zers.

Pikrat kommt aus heißem Äthanol als gelbe Nadeln vom Schmp. 186°.

Reduktion des 4-Oxymethyl-pyridins zu 4-Oxymethyl-piperidin

(Liselotte Wilhelm)

6 g 4-Oxymethyl-pyridin, gelöst in 250 ccm einer etwa 1%-igen wäßrigen Schwefelsäure, schüttelte man mit 0,5 g nach Volger[1]) aktiviertem Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre bei 65° und 3 Atm.-Druck. Die Hydrierung verlief rasch und quantitativ.

Die gebildete Piperidin-base wurde in der oben angegebenen Weise als Hydrochlorid isoliert. Die alkoholische Lösung des Salzes lieferte durch Umsetzung mit der berechneten Menge Silbercarbonat und Eindampfen unter Minderdruck 3,3 g Öl oder 97% d. Th. Durch Destillation i. V. erhält man ein erstarrendes Öl. Die so gewonnene Substanz war ungewöhnlich hygroskopisch, so daß trotz vielen Mühens weder ein scharfer Schmelzpunkt noch bei der Analyse stimmende Werte erhalten wurden. Beobachtet wurden Sdp. 118—120° bei 10 mm Druck, Schmelzlinie 56—62°.

Die Base ist farblos und hat einen sperminartigen Duft.

3,900 mg Subst.: 8,870 mg CO_2, 3,970 mg H_2O. — 8,257 mg Subst.: 0,8428 mm N (21,5°, 757 mm).

$C_6H_{11}ON$	Ber. C 62,56	H 11,37	N 12,16
	Gef. „ 62,03	„ 11,39	„ 11,78

III. Zur Theorie der Hydrierung von Kern-carbonsäuren der Pyridinreihe zu Carbinolen

Zugleich I. Mitteilung[2]):

Ablauf chemischer Reaktionen und Bindungszustand[3])

Nach Versuchen von Liselotte Wilhelm[4]) und Helmut Höter

Die III. Mitteilung schließt sich unmittelbar an die II. an. Sie bringt einen Vergleich im Verhalten von Pyridin-

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2495 (1931). Vgl. auch oben S. 70, Fußnote 5.

[2]) Vgl. die Anto-Referate meiner Vorträge: 1. „Neues über Fumarsäure und Bernsteinsäure" auf der Naturforscherversammlung 1922 in Leipzig; 2. „Hydrate von Kohlenwasserstoffen" auf der Naturforscher-

carbonsäuren, bei denen das Carboxyl am Kern haftet, gegen Zinn und Salzsäure im Hinblick auf das Stickstoffatom des Pyridinkerns.

Schon W. Marckwald[1]) hat auf den Einfluß des Stickstoffatoms im Pyridinring besonders aufmerksam gemacht. Er spricht von dem „trotz seines basischen Charakters stark acidificierend wirkenden Stickstoffatom".

Unserm Vergleich liegen Versuche mit der 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure, der Pyridin-4-carbonsäure (Isonicotinsäure) und der Pyridin-3-carbonsäure (Nicotinsäure) zugrunde.

Anlaß war eine von Rabe und Spreckelsen bereits 1922 gemachte Beobachtung[2]): Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die zuerst genannte Säure entsteht der zugehörige Alkohol, das 4-Oxymethyl-2,6-dichlor-pyridin.

Das Reduktionsmittel hatte also die Chloratome nicht angegriffen, wohl aber die sonst so widerstandsfähige[3]) Carboxylgruppe, und zwar unter (scheinbarem) Überspringen der Aldehyd- und unter Haltmachen bei der Alkoholstufe.

Die Ursache sollte man in dem Bindungszustand des Stickstoffatoms sehen. Denn das Stickstoffatom hat infolge der Nachbarschaft von zwei Chloratomen an basenbildender Kraft oder, anders ausgedrückt, an Stärke, in ein Ammoniumion überzugehen, verloren.

Setzt man nun voraus, für die Konstitution des Pyridinkernes sei die Körner-Dewarsche Formulierung die richtige

---

versammlung 1924 in Innsbruck; 3. „Die Synthese des Spiegelbildisomeren des Hydrochinins" auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten 1932 in Aachen, nämlich Z. angew. Chem. **35**, 574 (1922); **37**, 797 (1924); **46**, 21 (1933).

[3]) Es soll also aus dem Ablauf chemischer Reaktionen auf den Bindungszustand geschlossen werden. Das höhere Ziel wäre, aus physikalischen Merkmalen auf den Bindungszustand zu schließen und nun den Ablauf chemischer Reaktionen vorherzusagen.

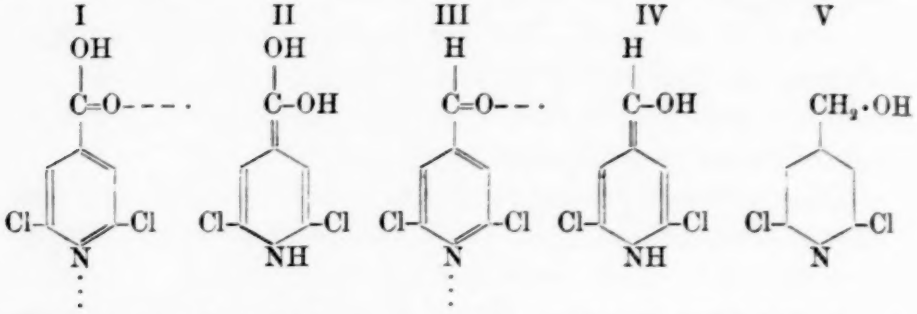
[4]) Diss. Hamburg 1937.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2187 (1893).

[2]) Vgl. die voranstehende Mitteilung.

[3]) Eine Ausnahme machen die Amide bestimmter Monokern-carbonsäuren der Benzolreihe [Guareschi, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1462 (1874); Hutchinson, ebenda **24**, 173 (1891)]. Sie liefern ebenfalls im sauren Medium in diesem Falle durch Reduktion mit Natriumamalgam einen Alkohol.

Vorstellung, so könnte man im Sinne von Johannes Thiele an 1,6-Addition (Formel I—V) denken. Denn nach seiner



Theorie der Partialvalenzen würde sowohl das Molekül des als Zwischenstufe anzunehmenden Dichlor-aldehyds ein System von drei konjugierten Doppelbindungen enthalten; an dem einen Ende steht das 3-wertige N-Atom des Pyridinkerns, am anderen Ende das O-Atom des Carbonyls der Carboxyl- bzw. der Aldehydgruppe. Die Addition von Wasserstoff würde also zu je einem Dihydro-pyridin-abkömmling (II bzw. IV) führen; ihr würde unter Abgabe von Energie die Umlagerung in je einen Pyridin-abkömmling folgen[1]).

Um diese Gedanken über den Bindungszustand und den Vorgang der Wasserstoffaddition zu prüfen, wurde einerseits die Isonicotinsäure, andererseits die mit ihr isomere Nicotinsäure unter möglichst gleichen Bedingungen mit Zinn und Salzsäure behandelt, wie die Dichlorsäure der Isoreihe behandelt worden war. Im ersten Fall ist die basenbildende Kraft des N-Atoms viel größer als bei der Dichlorsäure, im zweiten stehen das N-Atom und das O-Atom der Carbonylgruppe in 1,5-Stellung, also nicht in 1,6-Stellung wie bei der chlorhaltigen bzw. chlorfreien Isonicotinsäure.

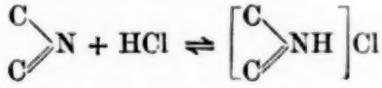
Die Versuche ergaben, daß auch die beiden chlorfreien Säuren zu einem Alkohol reduziert wurden, aber mit einer sehr viel geringeren Ausbeute als die chlorhaltige. Demnach ist es ohne prinzipielle Bedeutung, ob das O-Atom der

[1]) Vgl. hierzu Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 12. Aufl. III, 212 (1931), die Tautomerie des Picolins; W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl. I, 403ff. (1934); Reynold C. Fuson, Das Vinologieprinzip, Chem. Reviews 16, 1 (1935).

Carbonylgruppe zum Ring-Stickstoffatom in der Stellung 1,6 oder 1,5 steht.

Bei dem Fehlen eines prinzipiellen Unterschiedes ist es unmöglich, durch den angestellten Vergleich zu entscheiden, ob außer dem ungesättigten Carbonyl — erst der Säure, dann des Zwischenproduktes, des Aldehyds — auch das N-Atom des Pyridinkernes infolge einer Restaffinität oder mit Johannes Wislicenus infolge einer „spezifischen Affinität“ [1]) Wasserstoff im Sinne der Formeln II und IV anlagert.

Bestehen bleibt für alle Kernpyridin-carbonsäuren, gleichgültig an welcher Stelle das Carboxyl steht, die Möglichkeit, daß bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, also im sauren Medium Wasserstoff vorübergehend an das N-Atom angelagert wird. Dann hinge der Verlauf der Reduktion ab von der Lage des Gleichgewichtes



zwischen der freien Pyridinverbindung und ihrem Pyridiniumsalz bzw. ihrem Pyridiniumion.

Tatsächlich wurde ja beobachtet: je schwächer „basisch“ die betreffende Pyridin-carbonsäure ist, um so leichter wird sie zum Carbinol reduziert.

Wir haben nicht untersucht, ob bei der Reduktion der beiden isomeren Säuren, der Nicotin- und der Isonicotinsäure, ein gradueller Unterschied besteht.

Im voranstehenden handelt es sich stets um das Reduktionsmittel Zinn und Salzsäure. Durch die Anwendung von anderen Reduktionsmitteln auf die 2,6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure im sauren Medium wurden wir auch auf die Bedeutung des Zustandes hingewiesen, in welchem sich der Wasserstoff befindet. Denn trotz vielen Bemühens ließ sich die Reduktion der Säure zum Carbinol wohl mit Wasserstoff in statu nascendi erreichen, aber nicht mit elektrolytisch entwickeltem oder katalytisch angeregtem [2]).

---

[1]) Vgl. hierzu die Fußnote 2 auf S. 74, und zwar das an erster Stelle angegebene Referat.

[2]) Im ersten Falle wurde eine Bleikathode und eine Äuflösung in starker wäßriger bzw. äthyl-alkoholischer Schwefelsäure benutzt, im

Im basischen Medium dagegen wirkte katalytisch angeregter Wasserstoff ein, aber nicht auf die Carboxylgruppe, sondern auf die Chloratome unter Bildung der Isonicotinsäure.

Von ähnlich unerwarteten Ergebnissen haben einerseits R. Graf und A. Weinberg[1]), andererseits J. P. Wibaut und J. Overhoff[2]) in noch nicht abgeschlossener Untersuchung berichtet. Wichtig ist im Vergleich mit unseren Versuchen, daß jene Autoren bei Ausschluß von Wasser gearbeitet haben.

Jene bedienten sich der Rosenmundschen Methode[3]) zur Gewinnung von Aldehyden aus Säurechloriden, indem sie auf das Chlorid einer Pyridin-carbonsäure Wasserstoff bei Gegenwart eines Palladium–Bariumsulfat-Katalysators in Xylol bei 160—170° einwirken ließen. Diese benutzten die Stephensche Methode[4]) zur Reduktion von Nitrilen zu Aldiminen, $-CN \longrightarrow -CH{=}NH$, indem sie das Nitril einer Pyridincarbonsäure mit Zinnchlorür und trockenem Chlorwasserstoff in Äther bei Raumtemperatur behandelten.

Graf und Weinberg erhielten nur bei solchen Säurechloriden der drei Reihen von Pyridin-mono-carbonsäuren den Aldehyd (mit guter Ausbeute), an deren Pyridinkern zwei Chloratome haften. Sie sagen mit einigem Vorbehalt, daß die Rosenmundsche Reaktion „nur dann anwendbar ist, wenn der Pyridinstickstoff durch die Anwesenheit stark negativer Substituenten, wie Chlor, soweit gesättigt ist, daß er seine Fähigkeit, in den 5-wertigen Zustand überzugehen, verloren hat".

Und nach den Angaben von Wibaut und Overhoff erleidet das unsubstituierte Nitril der Pyridin-2-carbonsäure keine Reduktion, dagegen das Nitril der 2,6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure eine glatte Umsetzung mit dem „unerwarteten Ergebnis", daß die Reduktion nicht bei der Bildung eines Aldimins stehen bleibt, sondern darüber hinaus bis zu einem Aminomethan $-CH_2 \cdot NH_2$ führt.

---

zweiten Palladium-mohr und eine Auflösung in Eisessig bzw. eine Aufschlämmung in wäßriger Schwefelsäure.

[1]) J. prakt. Chem. **134**, 177 (1932).

[2]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 55 (1933).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 436 (1921).

[4]) J. chem. Soc. London **127**, 1874 (1925).

Faßt man alle oben mitgeteilten wie aus dem Schrifttum herangezogenen Ergebnisse zusammen, so vermag man auf Grund der festgestellten Unterschiede im chemischen Verhalten nicht zu behaupten, daß der Ablauf dieser Hydrierungen außer von dem Bindungszustand der Seitenkette (—COOH, —CHO, —COCl, CN, —CH:NH) noch von dem Bindungszustand des Pyridin-Stickstoffatoms $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\!\!>\!N$ so bestimmt ist, daß es ein aktives Wasserstoffatom erst anzieht und anlagert und dann das angelagerte Wasserstoffatom an die Seitenkette weitergibt.

Von Kernhydrierungen in der Pyridinreihe soll später in einem anderen Zusammenhange die Rede sein.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung vom Reduktionsmittel auf Pyridin-4-carbonsäuren

(Liselotte Wilhelm)

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Isonicotinsäure

4,3 g Isonicotinsäure wurden unter Rühren in 125 ccm 30%-iger heißer Salzsäure (Temperatur des Wasserbades 95°) gelöst. Dann wurden 8 g von demselben granulierten Zinn, das auch zu den in der voraufgehenden Mitteilung beschriebenen Versuchen gedient hatte, hinzugesetzt. Das Reduktionsgemisch wirkte unter Rühren und Erwärmen (wie oben) ein. Das Filtrat wurde entzinnt und eingedampft. Der Rückstand enthielt unveränderte Isonicotinsäure und 4-Oxymethyl-pyridin Zu ihrer Trennung wurde die Auflösung des Rückstandes in wenig Wasser mit einem Überschuß von Alkali versetzt und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt.

Der Ätherrückstand zeigte den typischen Duft des 4-Oxymethyl-pyridins und ging mit alkoholischer Salzsäure in ein Hydrochlorid über, das sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als das Hydrochlorid des 4-Oxymethyl-pyridins[1]) erwies. Rohausbeute an Hydrochlorid 0,1 g oder 3,4% d. Th.

Aus der alkalischen Mutterlauge wurde die Isonicotinsäure mit Hilfe des Kupfersalzes in einer Menge von 1,9 g isoliert.

[1]) Vgl. oben II. Mitteilung S. 73.

Einwirkung von Reduktionsmitteln auf 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure

1. Elektrolyse an einer Bleikathode in wäßriger Schwefelsäure. In Anlehnung an die Angaben von Mettler[1]) bestand die Kathodenflüssigkeit aus einer Lösung von 10 g Dichlorsäure in einer Mischung von 80 ccm Wasser und 200 ccm konz. Schwefelsäure. Bei der Aufarbeitung schied sich aus der Kathodenflüssigkeit beim Verdünnen und Neutralisieren nur unverändertes Ausgangsmaterial ab. Aus dem Filtrat wurden durch Ausschütteln mit Äther keine organischen Substanzen mehr erhalten.

2. Elektrolyse an einer Bleikathode in äthylalkoholischer Schwefelsäure. Die Kathodenflüssigkeit, eine Auflösung von 10 g Dichlorsäure in 120 g Äthanol und 180 ccm konz. Schwefelsäure, wurde unter den entsprechenden Versuchsbedingungen wie bei 1. unter Halten auf 30° $5^1/_2$ Stunden behandelt. Isoliert wurde der Äthylester der unveränderten Säure; er schmolz wie im Schrifttum angegeben bei 60°. Dichlor-carbinol war nicht aufzufinden.

3. Einwirkung von Wasserstoff, angeregt durch Palladium-mohr, in 10%-iger Schwefelsäure. Benutzt wurde eine Aufschlämmung von 6 g Dichlorsäure in 100 g der Schwefelsäure. Wasserstoff wurde nicht aufgenommen, auch nicht nach Zugabe von weiteren Mengen des Katalysators.

4. Einwirkung von Wasserstoff, angeregt durch Palladium-mohr in Eisessig. Eine Auflösung von 6 g Dichlorsäure wurde in der üblichen Weise in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Auch hier wurde Wasserstoff nicht aufgenommen.

5. Einwirkung von Wasserstoff, angeregt durch Palladium-hydroxydul-Bariumcarbonat-Katalysator im basischen Medium. Eine Auflösung von 10 g Dichlorsäure und 9,6 g Ätzkali in 385 g Methanol nahm beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von 20 g des nach der oben[2]) erwähnten Vorschrift bereiteten Katalysators sehr rasch so viel

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3692 (1904); **38**, 1745 (1905); **39**, 2933 (1906).

[2]) S. 72, Fußnote 2.

Wasserstoff auf, als der Ersetzung von Chlor durch Wasserstoff entsprechen würde. Demgemäß wurde aus der Reaktionsflüssigkeit die Isonicotinsäure (über ein Kupfersalz hinweg) isoliert.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nicotinsäure

(Helmut Höter)

10 g Nicotinsäure wurden genau wie oben die Isonicotinsäure mit Zinn (derselben Marke) und Salzsäure behandelt. Die Aufarbeitung geschah in der gleichen Weise wie oben. Erhalten wurden aus 2-mal 10 g Nicotinsäure 0,3 g Ätherrückstand. Der Duft und die stark basische Reaktion auf Lackmus zeigten, daß Reduktion eingetreten war. Aber es liegt ein Gemisch von Reaktionsprodukten vor, denn der Ätherrückstand löste sich zum Teil leicht, zum Teil schwerer in Wasser[1]).

Die Aufklärung der Einzelheiten des Reduktionsverlaufs müßten weitere Versuche bringen. Das um so mehr, als über das 3-Oxymethyl-pyridin selbst sich nur wenige Angaben im Schrifttum finden[2]).

---

[1]) Vgl. das Verhalten der Nicotinsäure gegen Natrium-amalgam, Beilstein, 4. Aufl. und Ergänzungsband.

[2]) E. Dehnel, „Einwirkung von Brom auf β-Picolin", Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3498 (1900).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Presidency-College, Calcutta

Studien über Dehydrogenierung, I

Von **Surash Chandra Sengupta**[1])

(Eingegangen am 30. Mai 1938)

Die Methode der Dehydrogenierung mit Selen hat sich in den letzten Jahren für die Aufklärung der Konstitution komplizierter Naturprodukte sehr bewährt, besonders dann, wenn Abbaureaktionen nicht zum Ziele führten. Indessen wird der Erfolg der Reaktion durch den Eintritt von Nebenreaktionen kompliziert, als da sind: a) die gleichzeitige Abspaltung oder Wanderung von Atomgruppen, b) die Erweiterung der ursprünglich vorhandenen Ringsysteme und die Bildung neuer Ringe, c) die Aufsprengung der ursprünglichen Ringe zu einfacheren aromatischen Ringen.

Um das Verhalten von kompliziert gebauten Naturprodukten bei der Dehydrogenierung richtig beurteilen zu können, ist es von größter Bedeutung, einen allgemeinen Einblick in den Verlauf der Dehydrogenierungs-Reaktionen zu bekommen. Es wurde daher eine Anzahl von Untersuchungen durchgeführt, um Licht in das Verhalten einer Reihe von synthetischen mehrkernigen Verbindungen zu bringen. Zwei Gruppen von hydroaromatischen Substanzen wurden zu diesem Zweck der Dehydrogenierung mit Selen unterworfen: 1. carbocyclische Verbindungen, die eine gem. Dialkylgruppe enthalten und 2. Spirokohlenwasserstoffe mit Cyclopentan- und Cyclohexanringen.

In der vorliegenden Veröffentlichung wird die Synthese von 2,2-Dimethyl-, 2,2,7-Trimethyl- und 2,2-Diäthyltetralin

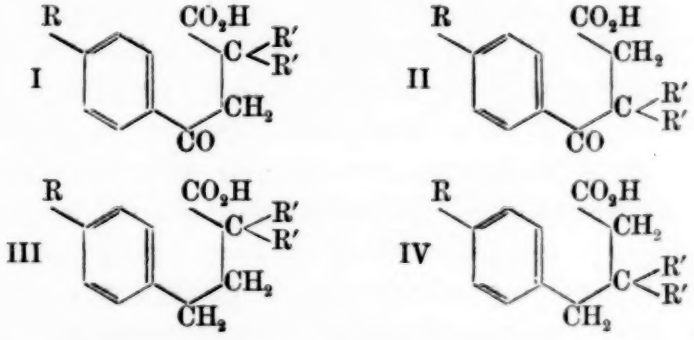
---

[1]) Aus dem englischen Manuskript übersetzt von B. Rassow, Leipzig.

und ihr Verhalten bei der Dehydrogenierung mit Selen beschrieben.

Diese Tetraline erhält man sehr glatt auf folgendem Wege: Man kondensiert aromatische Kohlenwasserstoffe mit as. Dialkylbernsteinsäureanhydriden durch wasserfreies Aluminiumchlorid. Die dabei entstehenden Ketosäuren werden mit Zink und Salzsäure zu γ-Arylbuttersäuren reduziert; der Ringschluß erfolgt glatt durch 85%-ige Schwefelsäure, und die Cyclomonoketone werden schließlich nach Clemmensen zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen reduziert.

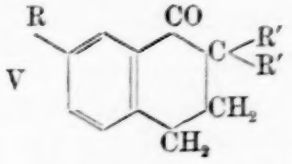
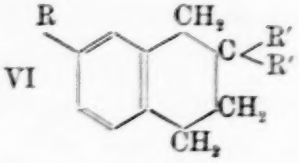
Das Anhydrid der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure liefert mit Benzol und $AlCl_3$ eine Ketosäure, die als α,α-Dimethyl-β-benzoylpropionsäure (Formel I; R = H, R′ = Methyl) identifiziert wurde; nach Clemmensen erhielt man hieraus α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäure (III; R = H, R′ = Methyl); da deren Äthylester mit Oxalsäureäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat nicht reagiert, ist festgestellt, daß die γ-Arylbuttersäure die gem. Dimethylgruppe in α,α-Stellung und dementsprechend die Ketosäure die Formel I (R = H, R′ = Methyl) hat.



Dementsprechend besitzt die Ketosäure aus as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid und Toluol die Formel der α,α-Dimethyl-β-(p-toluyl)-propionsäure (I; R = R′ = Methyl) und die Säure aus Benzol und as. Diäthylbernsteinsäureanhydrid ist α,α-Diäthyl-β-benzoylpropionsäure (I; R = H, R′ = Äthyl). Die erstere liefert, nach Clemmensen reduziert, α,α-Dimethyl-γ-(p-tolyl)-buttersäure (III; R = R′ = Methyl), die zweite α,α-Diäthyl-γ-phenylbuttersäure (III; R = H, R′ = Äthyl).

α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäure und α,α-Dimethyl-γ-(p-tolyl)-buttersäure lieferten beim Ringschluß mittels

85%-iger Schwefelsäure mit 82 und 85% Ausbeute 1-Keto-2,2-dimethyltetralin (V; R = H, R′ = Methyl) und 1-Keto-2,2,7-trimethyltetralin (V; R = R′ = Methyl). Dagegen ergab α,α-Diäthyl-γ-phenylbuttersäure unter den gleichen Bedingungen nur 70% Ausbeute an 1-Keto-2,2-diäthyltetralin (V; R = H, R′ = Äthyl); daraus ergibt sich der größere Einfluß der gem. Dimethylgruppe für die Bildung des Sechsringes gegenüber der gem. Diäthylgruppe.

V  VI 

Die Ringketone 1-Keto-2,2-dimethyltetralin und 1-Keto-2,2,7-trimethyltetralin lieferten weder Semicarbazone noch Phenylhydrazone, wohl aber beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Pyridin Oxime. Es macht sich hier die sterische Hinderung bemerkbar, die die gem. Dimethylgruppe auf die benachbarte Ketongruppe ausübt. Aus 1-Keto-2,2-diäthyltetralin war nicht einmal ein Oxim zu gewinnen.

Die drei Tetralone ließen sich nach Clemmensen in guter Ausbeute zu 2,2-Dimethyltetralin (VI; R = H, R′ = Methyl), 2,2,7-Trimethyltetralin (VI; R = R′ = Methyl) und 2,2-Diäthyltetralin (VI; R = H, R′ = Äthyl) reduzieren.

Interessante Beobachtungen wurden bei den Versuchen gemacht, die Konstitution der Ketosäuren α,α-Dimethyl-β-benzoylpropionsäure, α,α-Dimethyl-β-(p-toluyl)-propionsäure und α,α-Diäthylbenzoylpropionsäure durch direkte Synthese festzulegen. Der aus as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid hergestellte Halbester hat zweifelsfrei die Konstitution VII. Das

VII $R_2>C(CO_2H)-CH_2-CO_2Me$ VIII $R_2>C(COCl)-CH_2-CO_2Me$

zugehörige Säurechlorid (VIII) sollte bei der Kondensation mit Benzol und Toluol mittels $AlCl_3$ β,β-Dimethyl-β-benzoylpropionsäureester (IX; R′ = H, R = Methyl) und β,β-Dimethyl-β-(p-toluyl)-propionsäureester liefern. Indessen ergaben die bei der Friedel-Crafts-Synthese entstehenden Ester bei der

IX $R'C_6H_4-CO-CR_2-CH_2.CO_2.R$

Verseifung Säuren, die mit denen von der Formel I aus as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid identisch waren, also die gem. Dialkyle in α-Stellung besaßen. Da die Konstitution der von der as. Dimethylbernsteinsäure abstammenden Ketosäuren sicher festgestellt ist, liegt es nahe, das auffallende Verhalten des Estersäurechlorids dadurch zu erklären, daß dieses durch Aluminiumchlorid in das Säureanhydrid übergeführt wird. Dann müßten aber bei der Friedel-Crafts-Reaktion die freien Säuren erhalten werden, während im vorliegenden Falle ebenso wie bei allen andern Reaktionen mit jenem Estersäurechlorid, und mit den Esterchloriden von disubstituierten Bernsteinestern überhaupt, Ketoester als Hauptprodukte entstehen.

Dementsprechend wurde bei der Reaktion zwischen as. Diäthylbernsteinsäureesterchlorid (VIII; R = Äthyl) eine Ketonsäure erhalten, die mit der aus dem Anhydrid identisch ist, an Stelle der erwarteten β,β-Säure (II; R = H, R′ = Äthyl).

Dieser Befund ist sehr merkwürdig, und es kann zur Zeit noch nicht recht erklärt werden, welcher Art die Umgruppierung ist, die die Dialkylbernsteinesterchloride durch Aluminiumchlorid erfahren.

Wie schon oben bemerkt, wurden die drei gem. Dialkyltetraline zum Zwecke der Untersuchung der Dehydrogenierung mittels Selen synthetisch hergestellt. Jene Stoffe enthalten je ein quaternäres Kohlenstoffatom, so daß man bei der Reaktion mit Selen die Bildung von Monoalkylnaphthalinen erwarten mußte.

Erstaunlicherweise entstanden aber aus 2,2-Dimethyl-, 2,2,7-Trimethyl- und 2,2-Diäthyltetralin, wenn man sie in üblicher Weise auf 300—340° in einem Kölbchen mit Luftkühler mit Selen erhitzte, keine Monoalkylnaphthaline. Die durch diese Operation erhaltenen Stoffe hatten die gleichen Siedepunkte wie die Ausgangsmaterialien und lieferten keine Spur von Pikraten; ein Beweis für die Abwesenheit von Naphthalinkohlenwasserstoffen.

Dieses unerwartete Ergebnis widersprach den Angaben im Schrifttum, insbesondere auch den Mitteilungen von Ruzicka und Rudolph, sowie von Clemo und Dickenson, die gefunden haben, daß 1,1,6-Dimethyltetralin durch Dehydrogenierung

mittels Schwefel[1]) oder Selen[2]) in 1,6-Dimethylnaphthalin übergeht.

Die Ursache für das Ausbleiben der Dehydrogenierung der drei gem. Dialkyltetraline konnte nur in den niedrigen Siedepunkten dieser Verbindungen liegen. Alle drei sieden gegen 310°, so daß sie bei der höheren Temperatur, die für die Reaktion nötig ist, in den oberen Teil des Reaktionskolbens destillieren und mangels einer gründlichen Berührung mit dem Selen nicht angegriffen werden. Daß dieser Schluß richtig war, ließ sich leicht nachweisen bei der Durchführung der Reaktion im geschlossenen Rohr bei 300—320°. Unter diesen Bedingungen spalteten die drei gem. Dialkylnaphthaline je ein Methyl des quaternären Kohlenstoffatoms ab und wurden glatt zu Alkylnaphthalinen dehydrogeniert. Man erhielt so 2-Methyl-, 2-Äthyl- und 2,7-Dimethylnaphthalin aus den entsprechenden substituierten Tetralinen.

Diese Ergebnisse erweisen die Schlüssigkeit der Vermutung, daß das Ausbleiben der Reaktion unter üblichen Bedingungen auf den niedrigen Siedepunkten der Alkyltetraline beruht. Die abgeänderte Reaktion erweist sich als sehr nützlich, wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen und dann, wenn die zu dehydrogenierenden Stoffe leicht flüchtig sind; überdies gestattet sie die Durchführung der Dehydrogenierung bei der verhältnismäßig niederen Temperatur von 300—320°.

Dehydrogenierung mit Selen im geschlossenen Gefäß haben bereits Butenandt, Weidlich und Thomson[3]) ausgeführt um nachzuweisen, daß die Gallensäuren und damit auch die Sterine sich vom Phenanthren ableiten. Von anderen Forschern ist die Methode nicht benutzt worden.

Neuerdings haben Clemo und Dickmann[4]) das 2,2-Dimethyltetralin nach der in den vorliegenden Arbeit synthetisiert, die Dehydrogenierung gelang ihnen aber nicht. Es sei darauf hingewiesen, daß meine Ergebnisse auf dem gleichen Gebiet auf dem Indischen Chemiker-Kongreß im August 1936

---

[1]) Ruzicka u. Rudolph, Helv. chim. Acta **10**, 915 (1927).
[2]) Clemo u. Dickensen, Journ. chem. Soc., London **1935**, 735.
[3]) Rev. **66**, 603 (1933).
[4]) Journ. chem. Soc., London **1937**, 255.

mitgeteilt worden sind[1]); Clemo und Dickensen ist das entgangen.

Die Bildung von 2,7-Dimethylnaphthalin aus 2,2,7-Trimethyltetralin liefert einen schlüssigen Beweis für die Konstitution der Ketosäure (I; R = R′ = Methyl), die durch Kondensation von as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid mit Toluol entsteht. Wenn diese beiden Stoffe anders miteinander reagierten, so zwar, daß β,β-Dimethyl-β-(p-toluoyl)-propionsäure (II; R = R′ = Methyl) entstände, müßten das sich davon ableitende gem. Dialkyltetralin das 2,2,6-Derivat und das daraus durch Dehydrogenierung entstehende Dimethylnaphthalin die 2,6-Verbindung sein und nicht das 2,7-Dimethylnaphthalin. Es bildet also diese Reaktionsfolge einen neuen Beweis für die Konstitution der Ketosäure (I; R = R′ = Methyl).

Die nächste Mitteilung über Dehydrogenierung mit Selen wird das Verhalten der gem. Tetrahydrophenanthrene betreffen.

Versuchsteil

α,α-Dimethyl-β-benzoylpropionsäure (I; R = H, R′ = Methyl)

a) 52 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden allmählich unter Kühlung mit Eiswasser zu einer Lösung von 25,5 g as.-Dimethylbernsteinsäureanhydrid in 100 g trocknem Benzol gegeben. Man läßt die Mischung auf Zimmertemperatur kommen, 12 Stunden dabei stehen und erwärmt sie dann im Wasserbad auf 60—65° bis, nach etwa 2 Stunden, die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhört. Dann zersetzt man mit Eis und verd. Salzsäure und treibt mit Wasserdampf das überschüssige Benzol ab. Die feste Säure wird in Sodalösung aufgenommen; sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 170 bis 171°; Ausbeute 26 g.

0,1276 g Subst.: 0,3272 g CO_2, 0,0792 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$ Ber. C 69,9 H 6,8 Gef. C 69,9 H 6,9

Das in üblicher Weise in wäßrigem Methanol hergestellte Semicarbazon krystallisiert aus verd. Alkohol in langen feinen Nadeln; Schmp. 166°.

---

[1]) Vgl. Sci. and Cult. 1937, II, 589.

0,0958 g Subst.: 0,2080 g CO_2, 0,0570 g H_2O.

$C_{13}H_{17}O_3N$ Ber. C 59,3 H 6,46 Gef. C 59,2 H 6,6

b) Das aus 25 g Monomethylester der as.-Dimethylbernsteinsäure mittels 13 ccm Thionylchlorid hergestellte Säurechlorid wurde in 75 ccm trocknem Benzol gelöst und Eiskühlung mit 40 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Mischung wurde wie bei a) aufgearbeitet, das nach dem Abtreiben des überschüssigen Benzols zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und mit Sodalauge gewaschen. Der Ketosäureester hinterblieb nach dem Abdestillieren des Benzols als feste Masse, die aus Petroläther (Sdp. 30—50°) in schönen langen Prismen vom Schmp. 50° krystallisierte; Ausbeute 24 g.

0,1082 g Subst.: 0,2808 g CO_2, 0,0720 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3$ Ber. C 70,9 H 7,3 Gef. C 70,77 H 7,4

Die durch Verseifung mit alkalischem Kali gewonnene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 170—171°; der Mischschmp. mit der nach a) hergestellten Säure war der gleiche.

α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäure (III; R = H; R′ = Methyl)

Eine Mischung von 15 g α,α-Dimethyl-β-benzoylpropionsäure mit 75 g amalgamiertem Zink wurde mit 75 g konz. Salzsäure übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stunden lang stehen gelassen und dann vorsichtig 18 Stunden gekocht. Das Reduktionsprodukt erstarrte beim Abkühlen und wurde mit Äther ausgezogen. Der von dem abdestillierten Äther hinterlassene Rückstand wurde mit Sodalauge aufgenommen und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Die durch Vakuumdestillation (Sdp.$_6$ 155—156°) gereinigte Säure erstarrt leicht und krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 70—80°) in farblosen Nadeln vom Schmp. 98°. Ausbeute 10 g.

0,1106 g Subst.: 0,3046 g CO_2, 0,0826 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 75,0 H 8,3 Gef. C 75,1 H 8,3

Das Anilid krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 113—114°.

0,0994 g Subst: 0,2948 g CO_2, 0,0706 g H_2O.

$C_{18}H_{21}ON$ Ber. C 80,9 H 7,86 Gef. C 80,9 H 7,9

Der α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäureäthylester wurde aus der Säure durch alkoholische Salzsäure bereitet; er bildet ein farbloses dünnes Öl vom Sdp.$_5$ 114°.

0,1372 g Subst.: 0,3840 g CO_2, 0,1124 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. C 76,4 H 9,1 Gef. C 76,3 H 9,1

Versuche zur Kondensation von Oxalsäureäthylester mit α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäureester: 1,56 g staubfein verteiltes Kalium wurden in 50 ccm trocknem Äther verteilt und 1,84 g abs. Alkohol, verdünnt mit 5 ccm Äther, langsam hinzugegeben. Nach $^1/_2$ Stunde war die Flüssigkeit mit farblosen Krystallen von Kaliumäthylat durchsetzt. Nach dem Abkühlen mit Eis wurden dann 5,84 g Äthyloxalat hinzufließen gelassen, wodurch das Äthylat unter Auftreten einer schwachen Färbung in Lösung ging. Nach $^1/_2$ Stunde wurden 8,1 g Dimethylphenylbuttersäureester, vermischt mit 10 ccm Äther, zugefügt und andauernd mit Eis gekühlt. Nach 12 Stunden war weder eine Dunkelfärbung noch eine Abscheidung des festen Kaliumsalzes des erwarteten Kondensationsproduktes eingetreten. Die klare Ätherlösung wurde dann mit Eiswasser durchgeschüttelt und die wäßrige Schicht mit Schwefelsäure angesäuert, ohne daß jedoch ein Kondensationsprodukt sich ausgeschieden hätte. Die Ätherschicht hinterließ nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren annähernd 5 g eines Öles vom Sdp.$_5$ 114°, das unveränderter α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäureester war.

1-Keto-2,2-dimethyltetralin (V; R = H, R′ = Methyl).

6,5 g α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäure wurden mit einem Gemisch von 19,5 ccm konz. Schwefelsäure und 6,5 ccm Wasser $1^1/_2$ Stunde unter Umrühren im Dampfbad erhitzt. Das Produkt wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Dieser Auszug wurde mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen, mit Potasche getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Mit einer Ausbeute von 4,8 g erhielt man ein farbloses, dünnflüssiges, wohlriechendes Öl. Sdp.$_{27}$ 150°.

$d_4^{24,8}$ 1,02933; $n_D^{24,8}$ 1,54135; $[R_L]_D$ = 53,27 (Cal. 51,83).

0,1274 g Subst.: 0,3859 g CO_2, 0,0940 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O$ Ber. C 82,77 H 8,0 Gef. C 82,6 H 8,2

Dieses Keton lieferte weder ein Semicarbazon noch ein Phenylhydrazon. Das Oxim wurde folgendermaßen hergestellt: 1 g Keton wurde mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g reinem Pyridin 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das beim Versetzen mit Wasser sich abscheidende Produkt wurde allmählich fest. Aus Petroläther (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert, bildet es schöne Nadelbüschel; Schmp. 131—132°.

0,0926 g Subst.: 0,2580 g CO_2, 0,0666 g H_2O.

$C_{12}H_{15}ON$ Ber. C 76,19 H 7,9 Gef. C 75,98 H 8,0

Oxydation des 1-Keto-2,2-dimethyltetralins mit alkalischem Permanganat. 1 g Keton wurde mit 100 ccm einer 5%igen Kalilauge in gelindem Sieden gehalten und Permanganatlösung im Überschuß zugefügt. Die vom Mangandioxyd abfiltrierte Lösung wurde eingedampft, mit Schwefel- und schwefliger Säure angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Rückstand vom Verdampfen des Äthers schmolz bei 198° und nach dem Sublimieren unter vermindertem Druck bei 128°; Mischschm. mit Phthalsäureanhydrid 128°.

2,2-Dimethyltetralin (VI; R = H, R′ = Methyl)

4,5 g 1-Keto-2,2-dimethyltetralin wurden mit 22 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konz. Salzsäure 18 Stunden lang erhitzt. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther entfernt. Der Rückstand wurde über Natrium destilliert; $Sdp._{34}$ 123°; Ausbeute 3,3 g.

$d_4^{24,1}$ 0,92483; $n_D^{24,1}$ 1,51850; $[R_L]_D$ = 52,6 (Cal. 51,8).

0,1208 g Subst.: 0,3982 g CO_2, 0,1086 g H_2O.

$C_{12}H_{16}$ Ber. C 90,0 H 10,0 Gef. C 89,9 H 10,0

Dehydrogenierung des 2,2-Dimethyltetralins mit Selen

3 g 2,2-Dimethyltetralin wurden mit 3 g gepulvertem Selen in einem Metallbad 12 Stunden lang auf 280—300° und dann 24 Stunden auf 300—340° erhitzt. Das Produkt wurde gründlich mit Äther ausgezogen und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers über Natrium destilliert. Das Öl kochte unter 30 mm Druck bei 121° und gab mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung keine Spur eines Pikrates.

Dehydrogenierung des 2,2-Dimethyltetralins im geschlossenen Rohr

2 g 2,2-Dimethyltetralin wurden mit 2 g Selen in geschlossenem Rohr 8 Stunden auf 300—310° und dann noch 16 Stunden auf 320° erhitzt. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wurde über Natriummetall unter vermindertem Druck destilliert. Das Destillat (1,4 g) ergab mit einer warmen alkoholischen Lösung von 2,4 g Pikrinsäure ein in gelben Nadeln anschießendes Pikrat; nach Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende gelbe Nadeln vom Schmp. 115°; Mischschmp. mit dem Pikrat von zweifellosem 2-Methylnaphthalin unverändert.

0,1452 g Subst.: 0,2914 g CO_2, 0,0470 g H_2O.

$C_{17}H_{13}O_7N_3$ Ber. C 54,98 H 3,5 Gef. C 54,7 H 3,6

Mit Äther und verd. Ammoniak wurde das Pikrat zerlegt. Der Äther wurde gewaschen, getrocknet, verjagt und der Rückstand über Natrium bei vermindertem Druck destilliert. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen und schmolz bei 32°; den gleichen Schmp. zeigte ein Gemisch mit authentischem 2-Methylnaphthalin.

0,0836 g Subst.: 0,2848 g CO_2, 0,0526 g H_2O.

$C_{11}H_{10}$ Ber. C 93,0 H 7,0 Gef. C 92,9 H 7,0

α,α-Dimethyl-β-(p-toluyl)-propionsäure (I; R = R′ = Methyl)

a) Die Säure wurde aus 36 g as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid und 150 g trocknem Toluol durch 72 g Aluminiumchlorid genau so bereitet wie die α,α-Dimethyl-β-benzoyl-propionsäure (vgl. S. 87). Lange Nadeln aus Alkohol; Schmp. 158 bis 159°; Ausbeute 48 g.

0,1160 g Subst.: 0,3016 g CO_2, 0,0774 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3$ Ber. C 70,9 H 7,3 Gef. C 70,9 H 7,4

Das Semicarbazon wurde in wäßrigem Methanol hergestellt und krystallisierte aus verd. Alkohol in Büscheln langer Nadeln; Schmp. 166—167°.

0,1274 g Subst.: 0,2822 g CO_2, 0,0780 g H_2O.

$C_{14}H_{19}O_3N_3$ Ber. C 60,6 H 6,7 Gef. C 60,4 H 6,8

b) α,α-Dimethyl-β-(p-toluyl)-propionsäure-methylester wurde aus dem Säurechlorid des Monomethylesters der

as. Dimethylbernsteinsäure (aus 6 g saurem Ester und 3,5 g Thionylchlorid) mit 25 g trocknem Toluol durch Zusatz von 10 g Aluminiumchlorid bereitet. Öl vom $Sdp._7$ 150°; Ausbeute 4,8 g.

0,1082 g Subst.: 0,2836 g CO_2, 0,0760 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$ Ber. C 71,8 H 7,7 Gef. C 71,5 H 7,8

Die durch Verseifung mit alkoholischem Kali gewonnene Säure krystallisierte aus verd. Alkohol in Nadeln; deren Schmp., ebenso wie der ihres Gemisches mit der nach a) dargestellten Säure bei 158° lag.

α,α-Dimethyl-γ-(p-tolyl)-buttersäure (III; R = R′ = Methyl)

44 g der vorbeschriebenen Säure wurden mit 220 g amalgamiertem Zink und 220 ccm rauchender Salzsäure reduziert. Dicke farblose Blätter aus Petroläther (Sdp. 70—80°) vom Schmp. 111—112°; Ausbeute 32,5 g.

0,1044 g Subst.: 0,2890 g CO_2, 0,0818 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$ Ber. C 75,7 H 8,7 Gef. C 75,5 H 8,7

Das Anilid krystallisierte aus verd. Alkohol in langen feinen Nadeln vom Schmp. 119°.

0,0852 g Subst.: 0,2532 g CO_2, 0,0644 g H_2O.

$C_{19}H_{23}ON$ Ber. C 81,1 H 8,2 Gef. C 81,0 H 8,4

Der mit alkoholischer Salzsäure bereitete Äthylester ist ein farbloses Öl vom $Sdp._5$ 120—121°.

0,1096 g Subst.: 0,3088 g CO_2, 0,0928 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76,9 H 9,4 Gef. C 76,85 H 9,4

Der Ester ließ sich nicht mit Äthyloxalat durch Kaliumäthylat kondensieren.

1-Keto-2,2,7-trimethyltetralin (V; R = R′ = Methyl)

Der Ringschluß der vorbeschriebenen Buttersäure (20 g) wurde durch Erhitzen mit einem Gemisch von 60 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser bewirkt. $Sdp._5$ 120—121°; Ausbeute 15,1 g, d. s. 83% d. Th.

$d_4^{25,2}$ 1,01175; $n_D^{25,2}$ 1,53790 $[R_L]_D$ = 58,1 (Cal., 56,4).

0,1206 g Subst.: 0,3661 g CO_2, 0,0922 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O$ Ber. C 82,96 H 8,5 Gef. C 82,8 H 8,5

Das Keton lieferte weder ein Semicarbazon noch ein Phenylhydrazon. Das Oxim wurde nach der oben gegebenen Vorschrift aus 0,8 g Keton, 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8 g Pyridin bereitet. Nadeln aus Petroläther (Sdp. 70—80°); Schmp. 141 bis 142°.

0,0972 g Subst.: 0,2734 g CO_2, 0,0752 g H_2O.

$C_{13}H_{17}ON$ Ber. C 76,8 H 8,4 Gef. C 76,7 H 8,6

2,2,7-Trimethyltetralin (VI; R = R′ = Methyl)

Das Trimethyltetralon (13 g) wurde mit amalgamiertem Zink (70 g) und konz. Salzsäure (70 ccm) reduziert und das farblose Öl durch Destillation über Natrium gereinigt; $Sdp._{23}$ 128°; Ausbeute 10,1 g.

$d_4^{24,5}$ 0,91747; $n_D^{24,5}$ 1,51635; $[R_L]_D$ = 57,3 (Cal., 56,4).

0,0982 g Subst.: 0,3222 g CO_2, 0,0928 g H_2O.

$C_{13}H_{18}$ Ber. C 89,7 H 10,4 Gef. C 89,5 H 10,5

Der Versuch zur Dehydrogenierung mit Selen im offenen Gefäß wurde genau wie bei der Monomethylverbindung ausgeführt (vgl. S. 90) und verlief ebenso negativ. Das Produkt hatte den $Sdp._{25}$ 129° und lieferte kein Pikrat.

Dagegen gelang die Reaktion im geschlossenen Rohr. 2,2 g 2,2,7-Trimethyltetralin und 2 g gepulvertes Selen wurden im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 300° und dann 20 Stunden auf 320° erhitzt. Das Produkt war eine schöne farblose Krystallmasse, die in Äther aufgenommen und dann unter vermindertem Druck über Natrium destilliert wurde.

Glänzende Blättchen aus Alkohol, die ebenso wie das Gemisch mit authentischem 2,7-Naphthalin bei 97° schmolzen.

0,1174 g Subst.: 0,3974 g CO_2, 0,0814 g H_2O.

$C_{12}H_{12}$ Ber. C 92,3 H 7,7 Gef. C 92,3 H 7,7

Pikrat. Glänzende gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 133 bis 134°; den gleichen Schmp. zeigte ein Gemisch mit dem Pikrat des authentischen 2,7-Dimethylnaphthalins.

0,1038 g Subst.: 0,2138 g CO_2, 0,0364 g H_2O.

$C_{18}H_{15}O_7N_3$ Ber. C 56,1 H 3,9 Gef. C 56,2 H 3,9

α,α-Diäthyl-β-benzoylpropionsäure (I; R = H, R′ = Äthyl)

a) Die Säure wurde genau wie die Dimethylverbindung aus 20 g as. Diäthylbernsteinsäureanhydrid, trocknem Benzol (75 ccm) durch Aluminiumchlorid (36 g) bereitet. Blättchen aus Petroläther (Sdp. 70—80°); Schmp. 91—92°; Ausbeute 19 g. Die Säure läßt sich auch aus verd. Alkohol und Essigsäure krystallisieren.

0,1514 g Subst.: 0,3972 g CO_2, 0,1046 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$ Ber. C 71,8 H 7,7 Gef. C 71,6 H 7,7

Das Semicarbazon krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln; Schmp. 114°.

0,1258 g Subst.: 0,2260 g CO_2, 0,0826 g H_2O.

$C_{15}H_{21}O_3N_3$ Ber. C 61,9 H 7,2 Gef. C 61,7 H 7,3

b) α,α-Diäthyl-β-benzoylpropionsäuremethylester wurde aus dem Chlorid des sauren Methylesters der as. Diäthylbernsteinsäure (aus 20 g saurem Ester und 10 g Thionylchlorid bereitet) mit 50 ccm trocknem Benzol und 28 g Aluminiumchlorid hergestellt. Dickliche, farblose Flüssigkeit, $Sdp._8$ 160—162°; Ausbeute 20,6 g.

0,1088 g Subst.: 0,2888 g CO_2, 0,0793 g H_2O.

$C_{15}H_{20}O_3$ Ber. C 72,6 H 8,0 Gef. C 72,4 H 8,1

Die durch Verseifung mit alkoholischem Kali hergestellte Säure krystallisierte aus verd. Alkohol in Blättchen vom Schmp. 91—92°; desgleichen ein Gemisch mit der nach a) bereiteten Säure.

α,α-Diäthyl-γ-phenylbuttersäure (III; R = H, R′ = Äthyl)

Die vorbeschriebene Ketosäure (16 g) wurde durch Erhitzen mit 80 g amalgamiertem Zink und 60 ccm konz. Salzsäure in 24 Stunden reduziert. Das gereinigte Produkt ging bei der Destillation unter 5 mm Druck bei 185—186° über als farbloses dickes Öl, das im Laufe einiger Tage erstarrte. Dicke, farblose Blättchen aus Petroläther (Sdp. 30—50°); Schmp. 49 bis 50°; Ausbeute 9 g.

0,1272 g Subst.: 0,3556 g CO_2, 0,1042 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O$ Ber. C 76,4 H 9,1 Gef. C 76,2 H 9,1

Anilid, schöne, farblose, lange Nadeln aus verd. Alkohol; Schmp. 114—115°.

0,1058 g Subst.: 0,3150 g CO_2, 0,0800 g H_2O.

$C_{20}H_{25}ON$ Ber. C 81,4 H 8,5 Gef. C 81,2 H 8,4

Der Äthylester, hergestellt mittels alkoholischer Salzsäure, ist ein dickes Öl, $Sdp._6$ 95—96°.

0,1094 g Subst.: 0,3102 g CO_2, 0,0956 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$ Ber. C 77,4 H 9,7 Gef. C 77,3 H 9,7

Der Ester läßt sich nicht mit Oxalester durch Kaliumäthylat kondensieren.

1-Keto-2,2-diäthyltetralin (V; R = H, R′ = Äthyl)

α,α-Diäthyl-γ-phenylbuttersäure (6,5 g) wurde durch Erhitzen mit einem Gemisch von 21 ccm konz. Schwefelsäure und 7 ccm Wasser ringgeschlossen. Das Keton wurde als farbloses Öl vom $Sdp._7$ 148—150° gewonnen; Ausbeute 4,1 g, das sind 70% d. Th.

0,0992 g Subst.: 0,3020 g CO_2, 0,0796 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O$ Ber. C 83,2 H 8,9 Gef. C 83,0 H 8,9

2,2-Diäthyltetralin (VI; R = H, R′ = Äthyl)

5,5 g 1-Keto-2,2-diäthyltetralin wurden mit 30 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden hindurch in gelindem Sieden gehalten. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers über Natrium destilliert. Farbloses, wohlriechendes Öl; $Sdp._4$ 110°; Ausbeute 3,2 g.

0,1088 g Subst.: 0,3558 g CO_2, 0,1048 g H_2O.

$C_{14}H_{20}$ Ber. C 89,4 H 10,6 Gef. C 89,2 H 10,7.

Der Versuch zur Dehydrogenierung mit Selen im offenen Gefäß wurde genau wie bei den beiden analogen Verbindungen durchgeführt, verlief aber auch vollkommen negativ. In dem zurückgewonnenen Öl ließ sich mit heißer konz. alkoholischer Pikrinsäure keine Spur eines Naphthalinderivates nachweisen.

Als aber 1,5 g Diäthyltetralin mit 2 g gep. Selen im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 280—300° und dann 18 Stunden auf 300—320° erhitzt worden waren, brannten beim Öffnen des

Rohres Selenalkyl und Selenwasserstoff mit blauer Flamme. Das Produkt wurde mit Äther erschöpft, filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand über Natrium destilliert. Farbloses, blau fluorescierendes Öl; $Sdp._{50}$ 170—172°; Ausbeute 0,85 g. Durch Erwärmen mit konz. alkoholischer Pikrinsäure erhielt man 1,2 g gelbe Nadeln. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erschien das Pikrat in goldgelben Nadelbüscheln; Schmp. 72°; ein Gemisch mit dem Pikrat von authentischem 2-Äthylnaphthalin zeigte den gleichen Schmp.

0,1218 g Subst.: 0,2502 g CO_2, 0,0428 g H_2O.

$C_{18}H_{15}O_7N_3$ Ber. C 56,1 H 3,9 Gef. C 56,0 H 3,9

Aus 1 g Pikrat wurde der Kohlenwasserstoff durch verd. Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand über Natrium destilliert; $Sdp._{50}$ 173—175°; Ausbeute an farblosem, schwach blau fluorescierendem Öl 0,2 g.

0,0852 g Subst.: 0,2882 g CO_2, 0,0592 g H_2O.

$C_{12}H_{12}$ Ber. C 92,3 H 7,7 Gef. C 92,3 H 7,7

Es ist dem Autor ein Bedürfnis, Herrn Dr. J. C. Bardhan seinen herzlichen Dank für das Interesse auszusprechen, das er an dieser Untersuchung genommen hat.

Calcutta, den 7. Mai 1938

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 151, Heft 4—5 19. August 1938

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Oxydations- und Reduktionsprodukte des Phencyclons und des Acecyclons

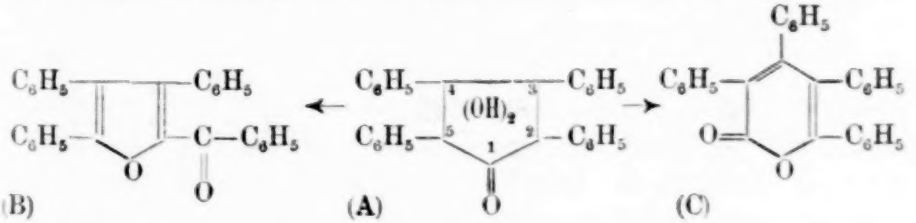
(Heteropolare, 33)[1]

Von **W. Dilthey, Senta Henkels** und **Marianne Leonhard**

(Eingegangen am 11. Juli 1938)

Ausführliche Arbeiten der jüngsten Zeit[2]) befaßten sich mit der Aufklärung der Oxydationsprodukte des Tetraphenylcyclopentadienons (Tetracyclons, I).

Dieses Keton ist sehr leicht oxydierbar, aber es gelang zunächst nur mit Salpetersäure zu einem handlichen Oxydationsprodukt zu kommen. Es entsprach der Formel $C_{29}H_{22}O_3$; es war aus Tetracyclon durch Aufnahme von zwei Hydroxylgruppen entstanden und daher als Dioxytetraphenylcyclo-pentenon anzusehen (A). Die Stellung der Hydroxylgruppen sollte durch die Umwandlungen ermittelt werden, die es erleidet, wenn man versucht, ihm Wasser zu entziehen. Da es hierbei jedoch in 2-facher Weise reagierte, war eine Entscheidung schwierig. Die beiden Dehydratisierungsprodukte erwiesen sich nämlich als 2-Benzoyl-3,4,5-triphenylfuran (B) und Tetraphenylpyron (C). In beiden Fällen entstanden also Heterocyclen, die nur durch Öffnung des isocyclischen Fünfrings sich bilden

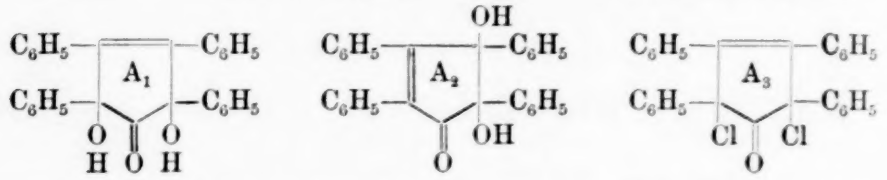


(B) (A) (C)

[1]) 32. Mitteilung: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 356 (1938).

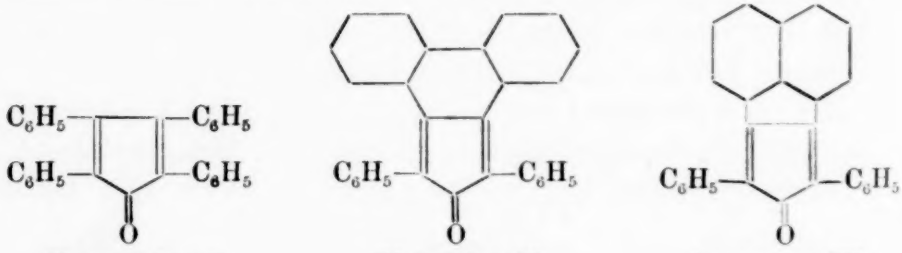
[2]) 30. u. 31. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **149**, 183; **150**, 40 (1937).

konnten. Der Übergang in C hat ohne Zweifel Ringöffnung zwischen den C-Atomen 1 und 2 zur Voraussetzung, dem Dioxykörper könnte also die Formel A_1 zufallen. Bei der Bildung von B aber muß Ringöffnung zwischen den C-Atomen 2 und 3 angenommen werden und dann wäre es vielleicht ungezwungener, dem Dioxykörper die Formel A_2 zu geben. Für A_2 sprachen auch analoge Reaktionen in der Reihe des Diphenylindenons, für A_1 die Tatsache, daß die durch Einleiten von Chlor in eine Tetracyclonlösung leicht erhältlichen farb-



losen Dichloraddukte bei der Herausnahme der Halogenatome immer nur Tetraphenylpyron C ergaben. Diesen mußte daher wohl die 2,5-Formel A_3 zukommen und dem ganz analogen Dioxykörper demgemäß A_1.

Eine endgültige Entscheidung zugunsten einer der beiden Formeln — auf die als Kompromißlösung erörterte Halbacetalformel sei nur hingewiesen — wurde nicht getroffen, besonders im Hinblick auf damals bereits im Gange befindlichen Untersuchungen an den aus Phenanthren- und Acenaphthen-chinon mit Dibenzylketon leicht erhältlichen tieffarbigen Ketonen Phencyclon II und Acecyclon III. Bei diesen stand zu erwarten,



Tetracyclon I Phencylon II Acecyclon III

daß das nach Verdrängung der CO-Gruppe und Sauerstoffaufnahme an den C-Atomen 2 und 5 entstehende Dibenzoyläthylen, welches als mögliches Oxydationsprodukt des Tetracyclons nicht beobachtet wurde, zu fassen sein würde. Die andere Möglichkeit, daß auch hier die Oxydation in eine Furanreihe führen könnte, wurde als weniger wahrscheinlich be-

trachtet. Die Versuche zeigten denn auch, daß die erstgenannte Annahme zutraf. Sowohl Phencyclon wie Acecyclon werden in Lösung an Luft und Licht leicht oxydiert; es entstehen Dibenzoylphenanthren und Dibenzoylacenaphthylen.

Die Oxydationsprodukte des Phencyclons

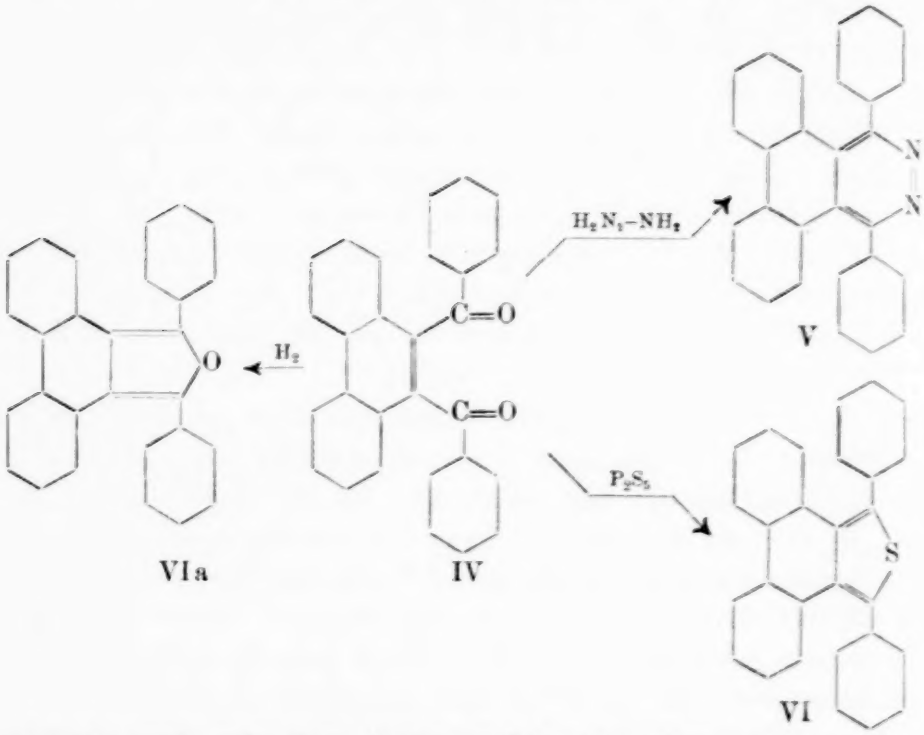
Läßt man Lösungen des Phencyclons an Luft und Licht stehen, so verschwindet die tiefgrüne Farbe der Lösung verhältnismäßig rasch, um einer braungelben Platz zu machen. Diese Lösung enthält dann kein Phencyclon mehr und erlaubt auch seine Wiedererzeugung auf keine Weise. Das Keton ist also grundlegend verändert worden. Da der Farbwechsel in Stickstoffatmosphäre nicht eintritt, ist zu vermuten, daß die Zerstörung durch Oxydation erfolgt.

Das Oxydationsprodukt war unschwer zu fassen, da es bei manchen Versuchen nach einiger Zeit direkt auskrystallisierte. Sein Schmelzpunkt lag bei 206°, die Analyse stimmte auf $C_{28}H_{18}O_2$; das ist aber die Zusammensetzung eines Dibenzoylphenanthrens, dem die Formel IV zukommen müßte. Da der Stoff ein Dibenzoyläthylenabkömmling ist, führte man den Konstitutionsbeweis, wie es C. Paal und H. Schulze[1]) für dieses getan haben, indem man den Stoff in kalter Pyridinlösung der Einwirkung von Hydrazin unterwarf. Hierbei wurde ganz glatt das erwartete Pyridazin (Formel V) erhalten. Es gelang ferner, ihn mit P_2S_5 in das 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-thiophen [Formel VI[2])] und durch Reduktion mit amalgamiertem Zinkstaub in Eisessig in 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Furan (Formel VIa) überzuführen.

Damit ist der Konstitutionsbeweis für dieses Dibenzoylphenanthren genügend sicher geführt, obwohl C. Willgerodt und B. Albert[3]) ein 9,10-Dibenzoylphenanthren mit anderen Eigenschaften, allerdings ohne Konstitutionsbeweis, beschrieben haben. Diese Autoren benzoylierten Phenanthren mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ und erhielten in schlechter Ausbeute einen bei 317° schmelzenden Dibenzoylkörper, dem sie 9,10-Struk-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3800 (1900).
[2]) Eine nähere Beschreibung dieses Thiophens erfolgt demnächst.
[3]) J. prakt. Chem. [2] **84**, 393 (1911).

tur gaben. Eine Nacharbeitung des Versuchs von C. Willgerodt und B. Albert ergab den hochschmelzenden (317°) Körper nicht, aber ein anderes Produkt, dessen Analyse ebenfalls auf ein Dibenzoylphenanthren stimmte, das aber bei 184°



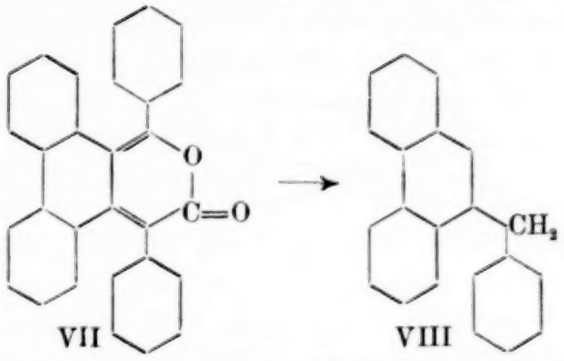
VIa IV V VI

schmolz und mit dem Abbauprodukt des Phencyclons nicht identisch war. Seine Konstitution ist noch nicht ermittelt.

Der Angriff des Luftsauerstoffs in 2- und 5-Stellung des Cyclopentadienonringes im Phencyclon konnte nicht überraschen, nachdem W. Dilthey und Mitarbeiter[1]) gezeigt haben, daß ein in Nachbarstellung der CO-Gruppe befindliches C-Atom stark positiviert ist und somit besondere Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff besitzen muß. Vielleicht ist diese Eigenschaft, als Elektronendrücker aufzutreten, alternierend, so daß sich hieraus die abwechselnde Positivierung der C-Atome 2 und 5 und damit deren leichte Oxydierbarkeit erklären ließe. Ist aber diese Vorstellung richtig, dann müßte auch ein Oxydationsprodukt faßbar sein, das formal durch Einschiebung eines Sauerstoffatoms entstanden gedacht werden kann und der Formel eines α-Pyrons (VII) entsprechen würde.

[1]) Heteropolare, XXIV: J. prakt. Chem. **141**, 338 (1934).

Dieses Oxydationsprodukt trifft man nun tatsächlich sehr häufig an in den Mutterlaugen, die nach Abfiltrieren des Dibenzoylphenanthrens verbleiben. Man kann es auch leicht aus 2,5-Dioxy-phencyclon (XI) erhalten durch Wasserabspaltung in konz. Schwefelsäure. Durch Natronkalkdestillation wird es zum Mono-Benzylphenanthren (VIII), Schmp. 154°, abgebaut.



VII VIII

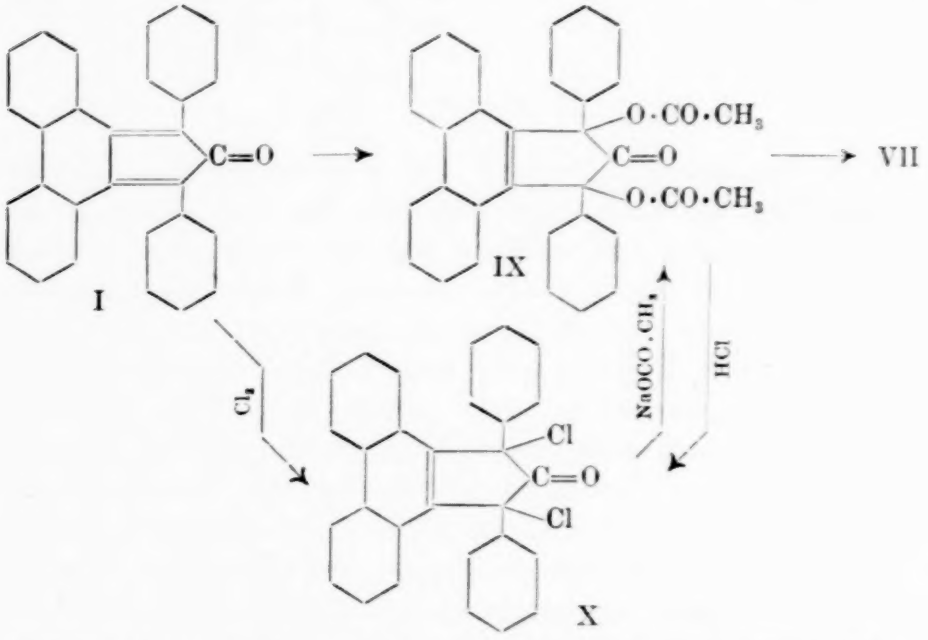
In der älteren Literatur sind zwei Benzylphenanthrene beschrieben, die beide ohne Beweisführung als 9-Benzylphenanthrene angesprochen wurden. Das eine wurde entsprechend der Vorschrift von G. Goldschmidt[1]) durch Erhitzen von Phenanthren und Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub gewonnen. (Die Reaktion geht übrigens auch ohne Zinkstaub.) Dieses Benzylphenanthren vom Schmp. 154° erwies sich als identisch mit dem Abbauprodukt des Pyrons (VII). Da hier auch ein Dibenzylphenanthren hätte vorliegen können — die Analysenwerte von Mono- und Dibenzylphenanthrenen unterscheiden sich nur sehr wenig — wurde durch Molekulargewichtsbestimmung eindeutig zugunsten des Monobenzylphenanthrens entschieden. Das durch Abbau des Pyrons gewonnene Benzylphenanthren muß die Benzylgruppe in der Brücke haben, dadurch ist bewiesen, daß die Benzylierung des Phenanthrens mit Benzylchlorid zum 9-Benzylphenanthren führt. Das von C. Willgerodt und B. Albert[2]) beschriebene Benzylphenanthren kann daher nicht 9-Benzylphenanthren gewesen sein. In neuerer Zeit hat sich W. E. Bachmann[3]) mit den Benzoyl- und Benzyl-phenanthrenen befaßt und sowohl durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Mg-Verbindung des 9-Bromphen-

[1]) Mh. Chem. **2**, 444 (1881). [2]) J. prakt. Chem. [2] **84**, 383 (1911).
[3]) J. Amer. chem. Soc. **56**, 1363 (1934).

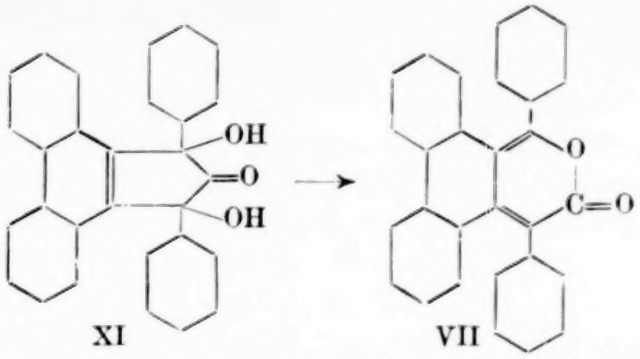
anthrens als auch durch Reduktion des 9-Benzoylphenanthrens das 9-Benzylphenanthren aufgebaut. Zwar stimmt seine Analyse nicht auf den Kohlenwasserstoff, doch ist der angegebene Schmelzpunkt von 153—154° mit dem unsrigen gleich.

Die leichte Aufnahmefähigkeit, die das Phencyclon für negative Reste besitzt, sei noch an einigen Beispielen gezeigt.

Mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man, sofern man in Eisessig arbeitet, ein Diacetoxyphencyclon von der Formel IX [neben 9,10-Dibenzoylphenanthren (IV)], das man ebenfalls leicht mit Bleitetraacetat bekommt. Daß dieses Diacetoxyphencyclon in naher Beziehung zum α-Pyron (VII) steht, geht



daraus hervor, daß es mit konz. Schwefelsäure in dieses übergeführt werden kann. Gasförmiger Chlorwasserstoff hingegen führt zu einem Dichlorphencyclon (X), welches auch aus Phencyclon mit Chlor erhalten werden kann. Dieses Dichlorphencyclon geht bei der Behandlung mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat in Eisessig wieder in das Diacetoxyphencyclon (IX) über. Kocht man es einen Tag in Eisessig, dann erhält man das Dioxyphencyclon (XI), das seinerseits bei dem Versuch der Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat in das α-Pyron (VII) übergeht. Der Diacetylkörper (IX) gibt beim Schmelzen das Pyron (VII).



XI VII

Damit kommt man zu dem Verhalten des Phencyclons gegenüber Halogenen. Sie werden, wie schon zuvor beim Chlor erwähnt, recht leicht addiert, und zwar tritt das Dichlorid (X) in drei Formen auf, die bei 263°, 274°, 278° schmelzen. Es blieb vorläufig ununtersucht, aus welchem Grunde[1]) Dichlorprodukte verschiedener Schmelzpunkte erhalten wurden, da in die Augen fallende chemische Unterschiede nicht bemerkt wurden.

Die Bindungsfestigkeit des Halogens ist relativ gering, am stärksten beim Dichlorid, am schwächsten beim Dijodid. Chlorid und Bromid sind durch einen scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet, das Dibromid schmilzt erst bei 298°, wohingegen das Dijodid bereits bei 188° anfängt, Jod abzugeben, ebenso wie es in Lösung bald die tief gelborange Farbe einbüßt und in eine Mischfarbe von Grün (Phencyclon) und Jodfarbe übergeht. Führt man den Versuch in Chloroform aus und destilliert letzteres ab, so geht veilroter Joddampf mit über, es bleibt eine grüne Lösung.

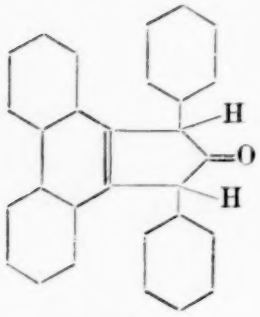
Bei der Herausnahme des Halogens mit Eisessig in der Hitze verhalten sich Chloride und Bromid gleich, indem beide den Dioxykörper (XI) liefern. Setzt man dem Eisessig Kaliumacetat zu, so geben beide das schon erwähnte Diacetoxyphencyclon (IX), welches auch direkt aus Phencyclon mit H_2O_2 in Eisessig oder Bleitetraacetat erhalten wird.

Kocht man hingegen das Dijodid mit Kaliumacetat in Eisessig, so erhält man schließlich Reduktionsprodukte des Phencyclons, die wahrscheinlich durch intermediär auftretenden HJ entstehen, nämlich das bekannte Dihydrophencyclon, Schmelzpunkt 314° (Formel XII) und ein bei 256° schmelzendes, Essig-

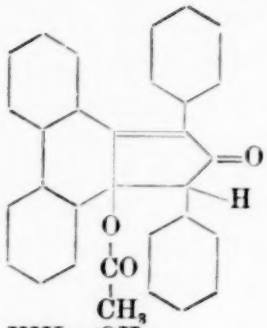
[1]) Struktur- und Stereo-Isomere kommen in Frage.

säure enthaltendes Produkt, das identisch ist mit einem schon beschriebenen Acetylderivat.

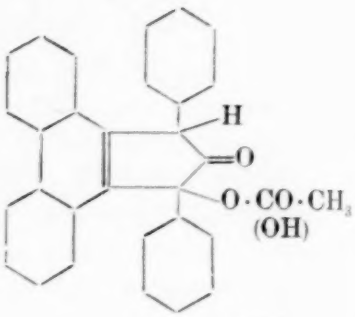
Wie W. Dilthey und J. ter Horst[1]) festgestellt haben, unterscheidet man beim Phencyclon zwei Hydrate und zwei entsprechende Acetylderivate (XIII und XIV).



XII



XIII



XIV

Das eine Hydrat (entsprechend XIII), das Wasserstoff und Hydroxyl in 2,3-Stellung trägt, sieht man als Vorstufe des Phencyclons bei dessen Darstellung an. Man kann es leicht als solches gewinnen bei der Kondensation des Phenanthrenchinons mit Dibenzylketon und alkoholischem Kali in der Kälte. Das O-Atom der OH-Gruppe rührt also noch vom Phenanthrenchinon her, muß also am C_3-Atom des Cyclopentadienonringes sitzen. Durch Kochen in Acetanhydrid wird dieses Hydrat unter Wasserabspaltung in Phencyclon übergeführt. Es schmilzt bei 226°. Durch Erhitzen in Eisessig wird die OH-Gruppe verestert. Sein Acetylderivat schmilzt bei 248—251°.

Dem anderen Acetylderivat (XIV) liegt als Hydrat das Carbinol der grünen Salze zugrunde: Löst man nämlich das Phencyclon in konz. Schwefelsäure und filtriert die grüne Lösung auf Eis, so fällt dieses Hydrat als farbloser Körper aus. Es ist nicht identisch mit dem oben beschriebenen, da sein sehr von der Art des Erhitzens abhängiger Schmelzpunkt erheblich höher liegt. Dieses liefert auch ein Acetylderivat vom Schmp. 256°. W. Dilthey und J. ter Horst geben ihm die Formel XIV, d. h. also die Substituenten in 2- und 5-Stellung, weil es ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom hat, denn diese Derivate geben genau wie das Phencyclon selbst

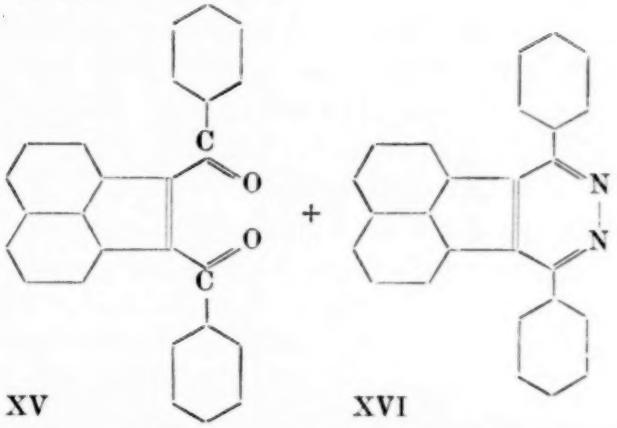
[1]) Heteropolare, XXVII: J. prakt. Chem. [2] **143**, 195 (1935).

in Pyridinlösung mit Na-Methylat versetzt eine gelbrote Lösung, die wohl ein Natriumsalz enthält.

Mit diesem zuletzt beschriebenen Acetylderivat XIV ist nur dasjenige identisch, welches hier aus dem Dijodphencyclon durch Behandeln mit Kaliumacetat in Eisessig entstanden ist. Da, wie schon oben angeführt, Phencyclon leicht negative Reste in 2,5-Stellung addiert, also auch die beiden Jodatome in 2,5 sitzen werden, kann man wohl auch mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das daraus entstandene Acetylderivat (XIV) als 2,5-Derivat folgerichtig formuliert ist.

Die Oxydationsprodukte des Acecyclons

Von J. ter Horst[1]) sind bereits Oxydationsversuche am Acecyclon mit Wasserstoffperoxyd und Kaliumperchlorat angestellt worden. Das Resultat ließ die Vermutung zu, daß er das bisher noch unbekannte, in der Brücke dibenzoylierte Acenaphthylen (XV) erhalten hat.



XV XVI

Ein solcher Stoff wäre ein Abkömmling des Dibenzoyläthylens, das nach C. Paal und H. Schulze[2]) mit Hydrazinhydrat leicht in das 2,5-Diphenyl-pyridazin übergeht.

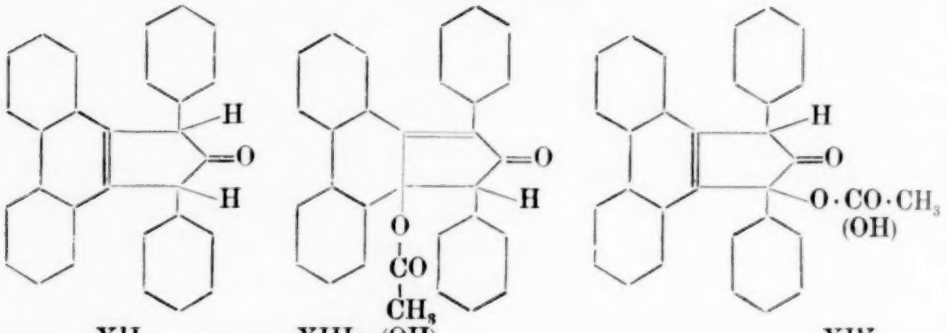
Diese Reaktion wurde von ter Horst am Rohgemisch der Oxydationsprodukte verwirklicht, aber das von ihm erhaltene 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-pyridazin (XVI) konnte nicht vollständig gereinigt werden.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die oxydative Aufspaltung des Acecyclons sehr leicht durchführbar ist, es bedarf hierzu gar keiner besonderen Oxydationsmittel. Das

[1]) Diss. J. ter Horst, Bonn 1934. [2]) A. a. O.

säure enthaltendes Produkt, das identisch ist mit einem schon beschriebenen Acetylderivat.

Wie W. Dilthey und J. ter Horst[1]) festgestellt haben, unterscheidet man beim Phencyclon zwei Hydrate und zwei entsprechende Acetylderivate (XIII und XIV).



XII XIII XIV

Das eine Hydrat (entsprechend XIII), das Wasserstoff und Hydroxyl in 2,3-Stellung trägt, sieht man als Vorstufe des Phencyclons bei dessen Darstellung an. Man kann es leicht als solches gewinnen bei der Kondensation des Phenanthrenchinons mit Dibenzylketon und alkoholischem Kali in der Kälte. Das O-Atom der OH-Gruppe rührt also noch vom Phenanthrenchinon her, muß also am C_3-Atom des Cyclopentadienonringes sitzen. Durch Kochen in Acetanhydrid wird dieses Hydrat unter Wasserabspaltung in Phencyclon übergeführt. Es schmilzt bei 226°. Durch Erhitzen in Eisessig wird die OH-Gruppe verestert. Sein Acetylderivat schmilzt bei 248—251°.

Dem anderen Acetylderivat (XIV) liegt als Hydrat das Carbinol der grünen Salze zugrunde: Löst man nämlich das Phencyclon in konz. Schwefelsäure und filtriert die grüne Lösung auf Eis, so fällt dieses Hydrat als farbloser Körper aus. Es ist nicht identisch mit dem oben beschriebenen, da sein sehr von der Art des Erhitzens abhängiger Schmelzpunkt erheblich höher liegt. Dieses liefert auch ein Acetylderivat vom Schmp. 256°. W. Dilthey und J. ter Horst geben ihm die Formel XIV, d. h. also die Substituenten in 2- und 5-Stellung, weil es ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom hat, denn diese Derivate geben genau wie das Phencyclon selbst

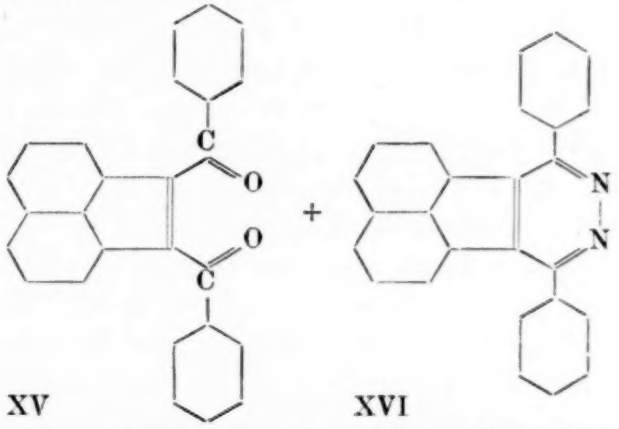
[1]) Heteropolare, XXVII: J. prakt. Chem. [2] **143**, 195 (1935).

in Pyridinlösung mit Na-Methylat versetzt eine gelbrote Lösung, die wohl ein Natriumsalz enthält.

Mit diesem zuletzt beschriebenen Acetylderivat XIV ist nur dasjenige identisch, welches hier aus dem Dijodphencyclon durch Behandeln mit Kaliumacetat in Eisessig entstanden ist. Da, wie schon oben angeführt, Phencyclon leicht negative Reste in 2,5-Stellung addiert, also auch die beiden Jodatome in 2,5 sitzen werden, kann man wohl auch mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das daraus entstandene Acetylderivat (XIV) als 2,5-Derivat folgerichtig formuliert ist.

Die Oxydationsprodukte des Acecyclons

Von J. ter Horst[1]) sind bereits Oxydationsversuche am Acecyclon mit Wasserstoffperoxyd und Kaliumperchlorat angestellt worden. Das Resultat ließ die Vermutung zu, daß er das bisher noch unbekannte, in der Brücke dibenzoylierte Acenaphthylen (XV) erhalten hat.



XV XVI

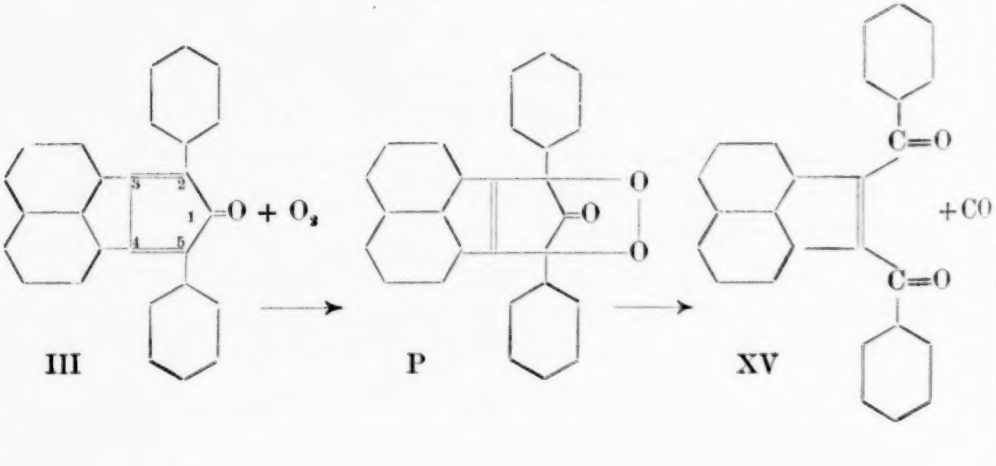
Ein solcher Stoff wäre ein Abkömmling des Dibenzoyläthylens, das nach C. Paal und H. Schulze[2]) mit Hydrazinhydrat leicht in das 2,5-Diphenyl-pyridazin übergeht.

Diese Reaktion wurde von ter Horst am Rohgemisch der Oxydationsprodukte verwirklicht, aber das von ihm erhaltene 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-pyridazin (XVI) konnte nicht vollständig gereinigt werden.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die oxydative Aufspaltung des Acecyclons sehr leicht durchführbar ist, es bedarf hierzu gar keiner besonderen Oxydationsmittel. Das

[1]) Diss. J. ter Horst, Bonn 1934. [2]) A. a. O.

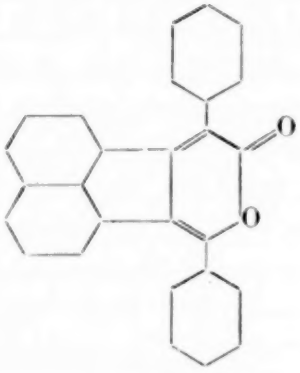
Fünfringketon ist zwar in festem Zustand noch gut haltbar, wenn es auch dem grellen Sonnenlicht ausgesetzt ganz allmählich eine Veränderung erleidet; in Lösung aber ist die Haltbarkeit nur bei Ausschluß von Luft und Licht gegeben. Im diffusen Tageslicht verläuft der Angriff des Luftsauerstoffs relativ langsam. Im Sonnenlicht, unterstützt durch Temperaturerhöhung und Durchleiten von Luft, nehmen die tiefblauen Lösungen auch im indifferenten Lösungsmittel ziemlich rasch eine rotgelbe Farbe an. Die Aufarbeitung einer solchen Lösung ergab nun mit einer Ausbeute von über 60% d. Th. einen bei 134° schmelzenden orangefarbigen Körper, dessen Analysenwerte auf das Dibenzoyl-acenaphthylen (XV) stimmten und der sich mit Hydrazinhydrat in das 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-pyridazin (XVI) überführen ließ. Dies wurde in grünlich-gelben Blättchen vom Schmp. 302° erhalten und verriet seine schwach basischen Eigenschaften durch die Bildung eines Pikrats. Damit ist nun der Weg, den die Sauerstoffaufnahme beim Acecyclon nimmt, aufgeklärt. Der Sauerstoff greift an einem in 2-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom an, spaltet dann aber nicht, wie vielleicht aus der Formel abgelesen werden könnte, die Molekel an der Doppelbindung sondern zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2, wirft die Carbonylgruppe heraus und oxydiert auch das in 5-Stellung befindliche Kohlenstoffatom. Vielleicht könnte der ganze Vorgang durch folgendes Schema in einfacher Weise wiedergegeben werden. Er würde dann eben eine Diensynthese mit Sauerstoff vorstellen und vielleicht über ein peroxydartiges Zwischenprodukt (P) gehen, das unter Kohlenoxydverlust das Dibenzoyl-acenaphthylen (XV) bilden könnte.

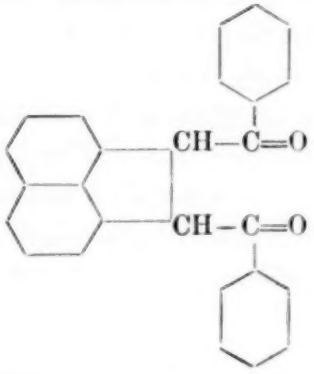


III P XV

Ein solcher Reaktionsverlauf könnte mit molekularem Sauerstoff vorliegen. Mit Perhydrol jedoch war unschwer als erstes Oxydationsprodukt das 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-6-pyron zu fassen, das als Zwischenprodukt auf dem Wege zum Dibenzoylacenaphthylen aufzufassen ist, da es leicht zu diesem weiteroxydiert werden kann.

Ein peroxydartiger Körper entsprechend P könnte natürlich auch bei der Oxydation der anderen tieffarbigen Ketone —

XVI 

XVII 

Tetracyclon, Phencyclon — als Zwischenstufe auftreten, allein er wurde auch dort bisher nicht aufgefunden. Vielmehr wurde ein Dioxykörper als Vorstufe des Pyrons isoliert. Ein solcher Dioxykörper bleibt jedoch in der Reihe des Acecyclons noch aufzufinden.

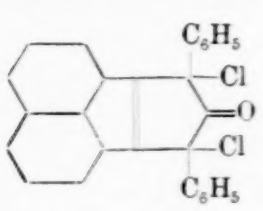
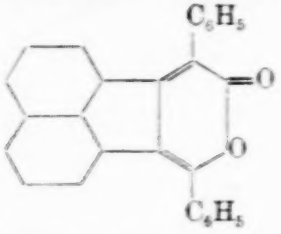
Die Annahme, daß die Oxydation an einem der CO-Gruppe benachbarten C-Atom ansetzt, stimmt auch gut überein mit der wiederholt[1]) betonten Tatsache, daß Eigenfarbe und Halochromie der tieffarbigen Fünfringketone nur befriedigend gedeutet werden können mit der Annahme einer Positivierung eines in 2-Stellung befindlichen Kohlenstoffatoms sowohl in den Salzen als auch wahrscheinlich in den freien Ketonen (I—III) selbst.

Der Versuch, das 1,8-Naphthylen-dibenzoyl-äthylen durch Reduktion mit Zink und Eisessig in der Hitze in ein Furanderivat überzuführen, gelang nicht. Es wurde zwar ein weißer, in schönen Nadeln krystallisierender Stoff vom Schmp. 176° erhalten, dessen Analysenwerte aber auf die Formel $C_{26}H_{18}O_2$ stimmten. Das heißt, der Körper hat zwei Wasserstoffatome

[1]) J. prakt. Chem. [2] **143**, 196 (1935).

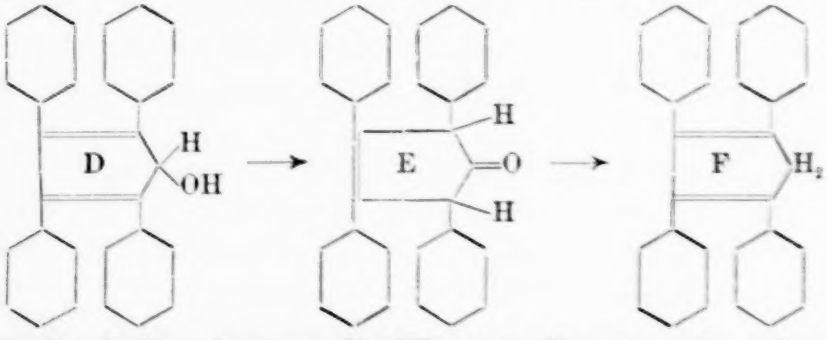
aufgenommen, wahrscheinlich unter Bildung des 1,8-Naphthylendibenzoyl-äthans (XVII).

Zu den Oxydationsprodukten des Acecyclons gehört auch sein Chlorierungsprodukt, das man als Dichlorid sowohl mit Chlor als auch mit Phosphorpentachlorid erhält. Es ist bisher nur in der einen bei 198° schmelzenden Form beobachtet worden, ohne daß hierdurch im Gegensatz zu den Chlorierungsprodukten des Tetracyclons und Phencyclons betont werden soll, die leicht in mehreren Formen gefaßt werden konnten. Dem Dichlorid gibt man am besten die Formel XVIII eines 2,5-Addukts und zwar 1. der gelben Farbe wegen, die allen Körpern mit Acenaphthylenbindung eigen ist, 2. weil er beim Kochen in indifferenten Lösungsmitteln z. T. unter Abgabe von Chlor Acecyclon zurückgibt und somit bei der Chlorierung keine Ringsprengung erlitten hat, und 3. weil die Herausnahme des Chlors mit Kaliumacetat leicht und glatt zu dem Pyron XVI führt.

XVIII   XVI

Reduktionsprodukte des Acecyclons

Beim Tetracyclon (Tetraphenyl-cyclopentadienon) führt jede Reduktion, auch die Aufnahme von nur einer Wasserstoffmolekel zur Farblosigkeit. Als erstes Reduktionsprodukt erhält man bei vorsichtiger Arbeitsweise das sekundäre Carbinol D, jedoch ver-



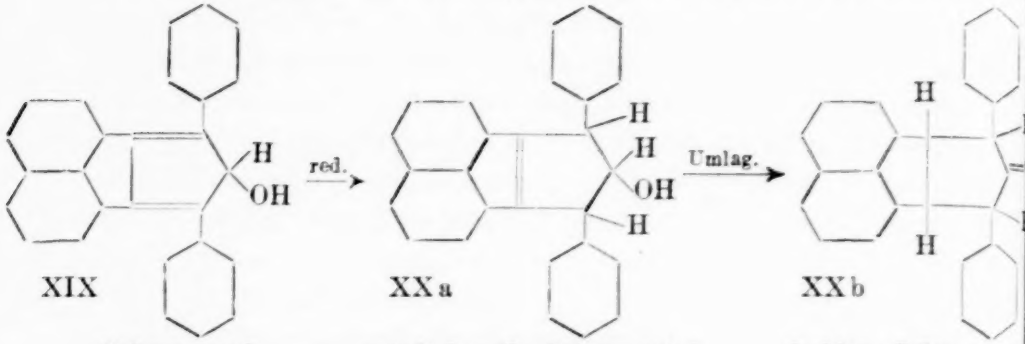
mag die Carbonylgruppe die Wasserstoffatome nicht sehr fest zu halten, sondern gibt sie leicht an die nachbarständigen Kohlenstoffatome ab, wobei das farblose Keton E entsteht;

dieses besitzt noch den isocyclischen Fünfring, denn seine Zinkstaubdestillation liefert das sauerstofffreie Tetraphenyl-cyclopentadien F.

Bei der Reduktion des Acecyclons mit Zinkstaub und Eisessig erhielt J. ter Horst[1]) einen citronengelben Körper vom Schmp. 229—230°, der der Analyse nach 2 Wasserstoffmolekel aufgenommen haben konnte, also der Formel $C_{27}H_{20}O$ entsprach, während die Aufnahme von nur einer Molekel Wasserstoff nicht ganz auszuschließen war. Der ter Horstsche Körper wurde nach der Vorschrift leicht wiedererhalten. Es gelang jedoch außerdem, ein zweites Reduktionsprodukt zu fassen. Bei dem Versuch nämlich, die Carbonylgruppe des schwarz-blauen Ketons durch irgendein Ketonreagens nachzuweisen, kam man ebensowenig wie beim Tetracyclon selbst zu einem positiven Ergebnis. Die halbionoide Carbonylgruppe bleibt beim Kochen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin gänzlich unverändert. Als der Versuch auf Hydrazinhydrat ausgedehnt wurde, ergab sich eine Veränderung: die Farbe der Lösung hellte sich auf, aber das isolierte hell-grünliche Reaktionsprodukt (Schmp. 182°) erwies sich als stickstofffrei, lieferte auf die Formel $C_{27}H_{18}O$ stimmende Analysenwerte und zeigte durch seine orangerote Halochromie mit konz. Schwefelsäure an, daß es als das bisher vergeblich gesuchte sekundäre Carbinol (XIX) anzusehen war. Dieses Carbinol konnte nicht in ein isomeres Reduktionsprodukt umgewandelt werden, wie es dem Übergang des Carbinols D in das Cyclopentenon E in der Reihe des Tetracyclons entsprechen würde. Der ter Horstsche Körper konnte vielmehr nur durch weitere Reduktion erhalten werden. Auch konnte das Carbinol (XIX) bei vorzeitigem Abbruch der Reduktion des Acecyclons mit Zink und Eisessig gefaßt werden, die bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels zum ter Horstschen Körper geführt hatte. Dieser muß also vier Wasserstoffatome mindestens haben und somit der Formel XXa entsprechen. Leider konnte von diesem Carbinol kein Acetylderivat hergestellt werden, da schon nach kurzer Zeit beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Verharzung eintritt. Durch Kochen in Eisessig findet aber Umlagerung in einen weißen ebenfalls gut krystallisierenden Körper

[1]) Diss. J. ter Horst, Bonn 1934.

statt, dessen Carbonylgruppe durch Oximbildung identifiziert werden konnte und der demgemäß der (Formel XXb) entspricht. Der Schmelzpunkt beider Körper (XXa) und (XXb) ist derselbe,



XIX XXa XXb

Schmp. 182° grünlich-gelb, Schmp. 230° farblos, Schmp. 230°

was sich darauf zurückführen läßt, daß (XXa) beim Schmelzen in (XXb) übergeht. Der Mischschmelzpunkt zeigt darum auch keine Depression. Wenn für den gelben Körper (XXa), für den weißen (XXb) vorgeschlagen wird, so stützt man sich auf die Tatsache, daß alle Körper, die als Abkömmlinge des gelben Acenaphthylens anzusehen sind, wie (XXa), grünlich-gelb, während Stoffe, die dem farblosen Acenaphthen zugehören, wie (XXb), farblos sind.

Herrn Dr. G. Kränzlein und den Herren seines Laboratoriums der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sagen wir für ihre wertvolle Hilfe verbindlichsten Dank.

Versuchsergebnisse

Oxydation des Phencyclons und Heterocyclen aus 9,10-Dibenzoyl-phenanthren

9,10-Dibenzoyl-phenanthren (Formel IV) durch Oxydation des Phencyclons mit Luftsauerstoff

2 g reines Phencyclon werden in 35 ccm reinem Pyridin 6 Stunden lang unter Luftzutritt auf dem siedenden Wasserbad ersitzt. Die grüne Farbe schlägt nach Braun um. Nach tropfenweiser Zugabe von heißem Wasser krystallisieren scharf ausgeprägte, leicht braun gefärbte Krystallrosetten aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol krystallisiert der Körper in prächtigen farblosen Rhomboedern vom Schmp. 206°. Er ist löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Pyridin, schwer löslich in

Alkohol und Äther. Ausbeute 1,2 g. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit orangeroter Farbe. Die Farbe ist tagelang beständig.

0,03099 g Subst.: 0,09896 g CO_2, 0,01290 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_2$ (Mol.-Gew. 386)	Ber.	C 87,01	H 4,69
	Gef.	„ 87,1	„ 4,66

Phencyclon ist daher in Lösung bei Luftzutritt sehr unbeständig. In seiner grünen Toluollösung z. B. treten bei Einfluß von Luft schon nach 2—3 Stunden Veränderungen ein. Saugt man durch die Lösung Luft hindurch, so wird sie nach einiger Zeit hellgelb. Hieraus krystallisiert dann das oben beschriebene 9,10-Dibenzoyl-phenanthren aus.

Dibenzoyl-phenanthren [Schmp. 184°], hergestellt nach Friedel-Crafts aus Benzoylchlorid, Aluminiumchlorid und Phenanthren in Schwefelkohlenstofflösung. Wiederholung der Versuche von C. Willgerodt u. B. Albert[1])

In einen 3-fach tubulierten Kolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer mit Quecksilberverdichtung und Rückflußkühler, gibt man etwas Schwefelkohlenstoff. Unter dauerndem Turbinieren trägt man 62,4 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein, läßt dann 62,4 g Benzoylchlorid zutropfen. Man erhitzt zum Sieden und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 20 g Phenanthren in Schwefelkohlenstoff. Es tritt eine dunkelrote klare Lösung ein. 6 Stunden wird bei einer Temperatur von 50° dauernd turbiniert. Man läßt erkalten, gießt auf Eis und zersetzt dann mit Salzsäure. Es resultiert eine gelblich-weiße Masse. Man filtriert, wäscht gut mit Wasser nach und kocht kurz mit Natronlauge aus. Nach dem Erkalten ist die Masse glashart. Sie wird fein gepulvert und in der Wärme mit Toluol ausgezogen. Es bleibt viel Rückstand. Die Toluollösung ist rotgelb. Nach tagelangem Stehen in der Kälte krystallisiert ein weißer Körper in feinen langen Nadeln aus. Erneut aus Toluol umgelöst, erhält man ihn in Form langer farbloser Spieße vom Schmp. 184°.

In konz. Schwefelsäure löst er sich mit hellgelber Farbe.

[1]) A. a. O.

0,02331 g Subst.: 0,07414 g CO_2, 0,00982 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_2$ (Mol.-Gew. 386)	Ber.	C 87,0	H 4,7
	Gef.	„ 86,8	„ 4,7

Der Körper ist also nach der Analyse ein Dibenzoylphenanthren, aber die beiden Benzoylreste sitzen nicht in 9,10-Stellung, wie bei dem Dibenzoylphenanthren vom Schmp. 206°, dessen Struktur durch seine Gewinnung aus Phencyclon zwangsläufig als 9,10 sich ergibt. Einen bei 317° schmelzenden Körper konnte man nicht auffinden.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Pyridazin (Formel V) durch Kondensation von 9,10-Dibenzoylphenanthren mit Hydrazinhydrat

1 Mol Dibenzoylphenanthren wird in Pyridin gelöst und in der Kälte mit 4 Mol Hydrazinhydrat und etwas Wasser zur besseren Mischung versetzt. Man läßt einige Tagen stehen. Es krystallisiert ein rein weißes Produkt aus, das nach dem Umlösen aus Benzol bei 340° schmilzt. Ausbeute aus 1 g Diketon 0,9 g Pyridazin.

0,0220 g Subst.: 0,0708 g CO_2, 0,0094 g H_2O. — 0,0218 g Subst.: 1,52 ccm N (25°, 740,5 mm).

$C_{28}H_{18}N_2$ Ber. C 87,92 H 4,74 N 7,35 Gef. C 87,77 H 4,78 N 7,69

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Thiophen (Formel VI) durch Schmelzen des Dibenzoylphenanthrens mit Phosphorpentasulfid

4,0 g Dibenzoylphenanthren (Schmp. 206°) werden mit 4,0 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und unter Aufleiten von CO_2 vorsichtig im Paraffinbad erwärmt. Bei 160° färbt sich das Gemisch an den Rändern braun. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Bei 175° schmilzt das Gemisch unter starker Gasentwicklung durch. Nach kurzer Zeit läßt die Blasenbildung nach. Man läßt im CO_2-Strom erkalten. Die Schmelze ist hellbraun. Sie wird fein gepulvert, alsdann mehrere Male mit Natronlauge in der Kälte digeriert. Der Rückstand wird kurz mit HCl-haltigem Wasser nachgewaschen. Man kann mit Petroläther die anhaftenden Schmieren entfernen und erhält dann ein helles Pulver. Dieses wird in Aceton aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt und nach dem Filtrieren

vorsichtig mit ein paar Tropfen Wasser versetzt. Es krystallisieren sehr schöne lange Nadeln, die bei 202° schmelzen. Sie werden nochmals aus Aceton–Wasser umgelöst und schmelzen dann bei 204°. Die Substanz zeigt in konz. H_2SO_4 eine dunkelrote Halochromie mit violettem Ablauf.

Der Mischschmelzpunkt mit 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Thiophen, Schmp. 204° (hergestellt von Herrn Dr. Dierichs[1])], zeigte keine Depression.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-Furan (Formel VIa) durch Reduktion des 9,10-Dibenzoylphenanthrens mit amalgamiertem Zinkstaub in Eisessig

2 g reines Dibenzoylphenanthren werden in 40 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, hierauf mit 5 g amalgamiertem Zinkstaub versetzt. Man hält die Mischung 25 Stunden rückfließend in gelindem Sieden. Nach Filtrieren fällt ein weißer krystallisierter Körper aus, der nach dem Umlösen aus Eisessig bei 184° schmilzt.

In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blaßgelber Farbe.

0,01489 g Subst.: 0,04956 g CO_2, 0,00640 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O$ (Mol.-Gew. 370,14) Ber. C 90,81 H 4,86 Gef. C 90,8 H 4,84

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron (Formel VII) durch Oxydation des Phencyclons mit Luftsauerstoff

Engt man die Toluolmutterlauge, aus der man 9,10-Dibenzoylphenanthren gewonnen hat, stark ein und setzt sie weiter dem Einfluß von Luft und Licht so lange aus, bis sie dickflüssig geworden ist, so kann man nach dem Entfernen der Harze mit Äther ein dunkelgelbes Pulver gewinnen. Aus seiner Acetonlösung krystallisieren orangerote Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Aceton bei 273° schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, die tagelang beständig ist. Gibt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so fällt der Körper unverändert wieder aus.

0,01958 g Subst.: 0,06298 g CO_2, 0,00790 g H_2O.

$C_{29}H_{18}O_2$ Ber. C 87,4 H 4,5 Gef. C 87,7 H 4,5

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 99.

9-Benzylphenanthren. Schmp. 154° (Formel VIII) durch Natronkalkdestillation des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyrons

1,0 g des Pyrons verreibt man innig mit 10,0 g Natronkalk, und gibt das Gemisch in ein schwer schmelzbares Rohr, das etwas geneigt und so eingeklemmt ist, daß man es während des Erhitzens drehen kann. Man erwärmt bei langsam steigender Temperatur. Zuerst destilliert Wasser über, dann unter Braunfärbung des Gemisches allmählich ein helles Öl, welches bald krystallin erstarrt. Es ist löslich in Benzol, Toluol, Benzin, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Nach 2-maligem Umlösen aus Benzin schmilzt es bei 154°. Die Krystalle sind scharf ausgeprägt und nahezu farblos.

Sie zeigen keine Halochromie.

0,02610 g Subst.: 0,08978 g CO_2, 0,01388 g H_2O.

$C_{21}H_{16}$ Ber. C 93,98 H 6,0 Gef. C 93,8 H 6,0

9-Benzylphenanthren, hergestellt aus Phenanthren und Benzylchlorid[1])

a) Molekulare Mengen von Phenanthren und Benzylchlorid werden nach Zusatz von etwas Zinkstaub in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben über freier Flamme langsam erhitzt. Bald tritt die Reaktion unter Wärme und Salzsäureentwicklung ein. Es wird noch kurze Zeit weiter erwärmt, dann vom Zinkstaub abdekantiert. Ein Überschuß von Benzylchlorid war nicht mehr vorhanden. Man füllt den noch warmen Kolbeninhalt in einen Schwertkolben um, und destilliert i. V. Bei 200° und 6 mm Druck geht Phenanthren über. Die nächste Fraktion 260—270° ist mit öligen Bestandteilen verunreinigt, die mit kaltem Benzin entfernt werden. Als Rückstand bleibt ein weißes Pulver, das bei 147° schmilzt. Nach 2-maligem Umlösen aus Benzin steigt der Schmelzpunkt auf 154°. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Natronkalk aus dem Pyron gewonnenen Körper zeigt keine Depression.

b) Man kann den gleichen Körper auch aus Phenanthren und Benzylchlorid ohne Zusatz von Zinkstaub gewinnen. Bei 120° tritt die Reaktion ein und verläuft ohne weiteres Er-

[1]) Vgl. G. Goldschmidt, Mh. Chem. 2, 444 (1881).

wärmen von selbst zu Ende. Die Ausbeuten können so etwas verbessert werden.

Da nach den Analysenwerten auch ein Dibenzylphenanthren vorliegen konnte, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Campher vorgenommen.

0,0114 g Subst. in 0,1134 g Campher, Depress. 15,6°.

$C_{21}H_{16}$ Mol.-Gew.	Ber. 268	Gef. 258
$C_{28}H_{22}$ Mol.-Gew.	„ 358	

Somit liegt 9-Benzylphenanthren vor.

2,5-Diacetoxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentenon (Formel IX), als Hauptprodukt bei der Oxydation des Phencyclons mit Perhydrol in Eisessig

Das Oxydationsgemisch aus 15 ccm Perhydrol, 25 ccm Acetanhydrid und 30 ccm Eisessig wird unter Turbinieren bis zur Blasenbildung vorsichtig erwärmt, wobei die Temperatur von selbst bis zum Sdp. 110° ansteigt. Nach dem Abkühlen auf 40° trägt man 5 g äußerst fein pulverisiertes Phencyclon auf einmal ein und erhitzt wieder vorsichtig bis zum Sieden. Nach 1 Stunde sind alle grünen Teilchen verschwunden und in einen weißen Körper übergeführt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Die Mutterlauge ist goldgelb. Das Rohprodukt schmilzt bei 268° u. Zers. Ausbeute 3,6 g. Schwer löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig. Gut löslich in Pyridin, Acetanhydrid und Dioxan. Nach mehrmaligem Umlösen aus Essigsäureanhydrid schmilzt der Körper bei 273°. Die Schmelze ist orangerot. Am Licht wird der Körper citronengelb.

0,03133 g Subst.: 0,09106 g CO_2, 0,01277 g H_2O.

$C_{33}H_{24}O_5$ (Mol.-Gew. 500)	Ber. C 79,17	H 4,83
	Gef. „ 79,3	„ 4,6

Die Lösung des Stoffes in konz. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick tief grün, wird rotbraun und nach einigen Minuten hellgelb; sie ist dann tagelang beständig. Gießt man die gelbe Lösung auf Eis, so fallen gelbe Flocken. Der ursprüngliche Körper ist nicht mehr vorhanden (vgl. weiter unten).

Schmilzt man die Substanz mit Arsentrioxyd zusammen, so tritt der typische Kakodylgeruch auf. Also ist Essigsäure im Molekül vorhanden.

Außer diesem Diacetoxyphencyclon bildet sich beim Oxydieren ferner als Nebenprodukt das Dibenzoylphenanthren vom Schmp. 206° (Formel VII). Es krystallisiert in einer Ausbeute von 0,8 g aus der goldgelben Mutterlauge aus.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-α-Pyron (Formel VII)

Das Diacetoxyphencyclon erleidet in konz. Schwefelsäure eine Veränderung, die man an Hand der Farbaufhellung der Lösung verfolgen kann. Es wurde deshalb versucht, diesen Vorgang aufzuklären.

1,0 g reines Diacetoxyphencyclon löst man in konz. Schwefelsäure auf. Wenn grüne Lösung einheitlich gelb geworden ist, filtriert man auf Eis. Es fallen gelbe Flocken. Sie werden gesammelt, mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. Der Körper schmilzt bei 273°. Nach einmaligem Umlösen aus Aceton ist der Schmelzpunkt konstant 273°. Lange orangerote Nadeln oder würfelförmige Krystalle, je nach der Konzentration der Lösung.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Oxydationsprodukt des Phencyclons: 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-α-Pyron, Schmp. 273°, zeigte keine Depression.

Man kann sich den Körper entstanden denken aus dem Diacetoxyphencyclon durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid und Ringerweiterung des intermediär entstehenden Oxidokörpers zum α-Pyron.

Hierfür spricht auch folgendes: Das Diacetoxyphencyclon verändert sich auch im Schmelzpunkt. Die Schmelze ist tief orangerot. Ein angefeuchtetes Lackmuspapier wird rot von den entweichenden Dämpfen. Erhitzt man das Diacetoxyphencyclon, ohne es zu schmelzen, im Platintiegel im Luftbad (im Trockenschrank bei 110° erleidet es keinerlei Veränderungen), so verändert sich die Farbe von weiß nach gelb, goldgelb, orangerot. Hierbei bildet sich das Pyron, welches von unverändertem Diacetoxyphencyclon mit Aceton getrennt werden kann. Der Schmelzpunkt des Diacetoxyphencyclons ist somit der des Pyrons 273°.

2,5-Diacetoxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentenon (Formel IX) durch Oxydation des Phencyclons mit Bleitetraacetat in Eisessig bei 100°[1])

1 g Phencyclon wird unter Turbinieren und Erwärmen auf 80° in 150 ccm Eisessig aufgelöst. Man setzt auf einmal 1,7 g frisch hergestelltes Bleitetraacetat zu und steigert die Temperatur langsam auf 100°. Nach 15 Minuten ist die Oxydation beendet, und die Lösung hellgelb. Hieraus krystallisiert ein weißer Körper vom Schmp. 268° aus. Er wird mehrmals aus Acetanhydrid umgelöst. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 273° unter Gelbrotfärbung. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt, gewonnen durch Oxydation des Phencyclons mit Perhydrol in Eisessig, zeigt keine Depression.

Also ist auch hier Diacetoxyphencyclon entstanden.

Zur weiteren Aufklärung wurde ein Teil in konz. Schwefelsäure aufgelöst und auf Eis filtriert. Der gelbe Niederschlag wurde als das schon oben erwähnte α-Pyron (Formel VII) nachgewiesen.

2,5-Dichlor-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentenon (Formel X) durch Spaltung des Diacetoxyphencyclons mit Salzsäuregas in Methanol

1,0 g Diacetoxyphencyclon wird in Methanol aufgeschlämmt. Man leitet in der Kälte Salzsäuregas ein, wobei sich die Mischung erwärmt. Nach einiger Zeit fällt ein weißer Körper aus, der aus Benzol–Petroläther umgelöst, bei 263° schmilzt. Seine Schmelze ist dunkelgrün. Es ist das im folgenden Versuch beschriebene Dichlorphencyclon.

Den gleichen Körper erhält man durch Chlorierung des Phencyclons mit gasförmigem Chlor in der Kälte. Seine Halochromie ist blaugrün.

---

[1]) O. Dimroth u. R. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1377 (1923).

Anlagerung von Halogen und Hydroxyl an Phencyclon und die Umwandlungsprodukte dieser Addukte

Anlagerung von Chlor an Phencyclon

a) Dichlor-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentenon (Formel X)
durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Phencyclon in der Kälte

In eine Aufschlämmung von 5 g äußerst fein pulverisiertem Phencyclon in wasserfreiem Benzol leitet man in der Kälte Chlorgas ein. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein. Die grüne Farbe verschwindet. Das Chlorid krystallisiert innerhalb einer Stunde in einer Ausbeute von 2,4 g aus. Es sind lange, feine weiße Nadeln. Sie werden aus Benzol umgelöst. Schmp. 274° (Chlorid I).

Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Petroläther weiteres Chlorid aus. Die Krystalle sind grober krystallin. Ausbeute 2,4 g. Sie werden nochmals aus Benzol–Petroläther umgelöst und schmelzen dann bei 263° (Chlorid II).

Chlorid II ist doppelt so leicht löslich in Benzol als Chlorid I. Es fällt nur auf Petrolätherzusatz wieder aus.

Beim Umlösen des ersten Rohproduktes aus Toluol traten zwei Krystallformen auf: 1. scharf ausgeprägte Prismen vom Schmp. 274° als Hauptprodukt (Chlorid I); 2. feine in Büscheln angeordnete Nädelchen, Schmp. 260—263° (Chlorid II). Der Mischschmelzpunkt von Chlorid I mit Chlorid II ist 260°. Beide geben eine grüne Schmelze. Auf dem Kupferdraht brennen beide mit grüner Flamme.

$C_{29}H_{18}OCl_2$ (Mol.-Gew. 453) Ber. Cl 15,63

Chlorid I, Schmp. 274°.

0,0715 g Subst.: 3,2 ccm n/10-$AgNO_3$. Gef. Cl 15,87

Chlorid II, Schmp. 263°.

0,1566 g Subst.: 0,0992 g AgCl. Gef. Cl 15,67

Es kann hier eine cis-trans-Isomerie vorliegen.

b) Dichlorphencyclon, Schmp. 278° (Chlorid III)
durch Anlagerung von Chlor mittels Phosphorpentachlorids in der Wärme

2 g äußerst fein pulverisiertes Phencyclon werden in 100 ccm wasserfreiem Benzol gelöst. In die Lösung trägt man 2 g

Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen ein. Es wird noch einige Zeit rückfließend auf dem Wasserbad erwärmt. Die grüne Farbe der Lösung schlägt bald nach Gelb um. Beim Erkalten fallen weiße Nadeln vom Schmp. 272°. Nach dem Umlösen aus Benzol schmilzt dieses Chlorid bei 278°. Mischschmelzpunkt mit Chlorid I (274°) ist 258°. Mischschmelzpunkt mit Chlorid II (263°) ist 262°.

0,1056 g Subst.: 4,51 ccm n/10-$AgNO_3$ (elektrometrisch).

$C_{29}H_{18}OCl_2$ (Mol.-Gew. 453) Ber. Cl 15,63 Gef. Cl 15,2

Die Schmelzpunkte der Chloride fallen beim Lagern sehr. Die Stellung der beiden Chloratome wurde nicht näher untersucht. Alle drei Chloride geben in konz. Schwefelsäure unter HCl-Entwicklung eine blaugrüne Halochromie, die in der Wärme nach Gelb umschlägt.

In indifferenten Lösungsmitteln spalten die drei Chloride in der Wärme kein Chlor ab. Beim Kochen in Eisessig mit Alkali- oder Silberacetat gehen sie in Diacetoxyphencyclon (274°) über.

2,5-Dioxy-2,5-diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentenon (Formel XI) durch Kochen des Dichlorids in Eisessig

1 g Chlorid I wird 3 Tage rückfließend in Eisessig in gelindem Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich hellgelb. Auf vorsichtigen Wasserzusatz fällt ein weißer krystalliner Körper vom Schmp. 234° aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol schmilzt er bei 239—240°. Er ist chlorfrei.

0,01877 g Subst.: 0,05749 g CO_2, 0,00828 g H_2O.

$C_{29}H_{20}O_3$ (Mol.-Gew. 416) Ber. C 83,62 H 4,84
Gef. „ 83,53 „ 4,93

In konz. Schwefelsäure löst er sich mit himbeerroter Farbe. Nach einigen Minuten schlägt die Farbe nach Gelb um. Die gelbe Farbe bleibt dann tagelang bestehen. Filtriert man diese schwefelsaure Lösung auf Eis, so fallen gelbe Flocken. Sie werden nach dem Waschen mit Wasser i. V. getrocknet. Aus Aceton umgelöst, schmelzen die Krystalle bei 273°. Sie sind identisch mit 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-α-Pyron (Formel VII).

Versuch einer Acetylierung des Dioxyphencyclons

Behandelt man Dioxyphencyclon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte oder mit Acetylchlorid und Kaliumcarbonat, so tritt sofort Wasserabspaltung ein unter Bildung des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-α-Pyrons (VIII). Auch andere Acetylierungsyersuche hatten keinen Erfolg.

2,5-Dibrom-2,5-diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-cyclopentenon (entspr. Formel X)

Zu einer Aufschlämmung von 2 g Phencyclon in wasserfreiem Benzol läßt man eine Lösung von Brom in Benzol tropfenweise zufließen. Nach einiger Zeit fällt aus der gelb gewordenen Lösung ein voluminöser hellgelber Niederschlag, Schmp. 293—296°, aus. Ausbeute 2,1 g. Aus Benzol umgelöst, bildet das Dibromphencyclon schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 298°.

0,0957 g Subst.: 3,5 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{29}H_{18}OBr_2$ (Mol.-Gew. 542) Ber. Br 29,49 Gef. Br 29,22

Durch Kochen in Eisessig geht das Dibromid in Dioxyphencyclon (Schmp. 240°), mit Kaliumacetat in Eisessig in das Diacetoxyphencyclon (273°) über.

2,5-Dijod-2,5-diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-cyclopentadienon (entspr. Formel X)

Zu einer Aufschlämmung von 5 g Phencyclon, äußerst fein pulverisiert, in Methylenchlorid wird eine Lösung von Jod in Methylenchlorid tropfenweise zugegeben. Nachdem Lösung eingetreten ist, schlägt die grüne Farbe bald in rotbraun um. Das Jodid fällt sofort dunkelgelb aus. Man läßt noch eine Stunde in Eis stehen, saugt ab und wäscht mit Methylenchlorid bis zum Farbloswerden des Filtrates nach. Ausbeute 6,1 g.

In warmen Lösungsmitteln erfolgt momentan Jodabspaltung. Die quantitativen Bestimmungen wurden deshalb mit dem Rohprodukt ausgeführt.

In der Schmelze zersetzt sich der Körper; bei 188° geht Jod in violetten Dämpfen heraus.

0,1213 g Subst.: 0,926 g AgJ.

$C_{29}H_{18}OJ_2$ Ber. J 39,92 Gef. J 41,3

Versetzt man die Chloroformlösung des Dijodids mit Methanol und wartet mit der Aufarbeitung einen Tag, so erhält man in der Hauptsache das Pyron (273°) und daneben etwas Dibenzoylphenanthren (206°).

Dijodphencylon + Kaliumacetat in Eisessig

1,0 g Dijodphencyclon und 1,0 g Kaliumacetat werden in Eisessig zum Sieden erhitzt. Im ersten Augenblick geht Jod heraus, die Lösung wird grün, schlägt aber momentan in rotbraun um, um immer heller zu werden. Nach eintägigem Kochen fällt über Nacht ein weißer seidenartiger Niederschlag vom Schmp. 310° aus. Nach dem Umlösen aus Benzol schmilzt er bei 314°.

In konz. Schwefelsäure ist er in der Kälte unlöslich, in der Wärme löst er sich mit hellblaugrüner Farbe. Sein Mischschmelzpunkt mit Dihydrophencyclon, Schmp. 314° (Formel XII), zeigte keine Depression. Er kann durch intermediär entwickelten Jodwasserstoff entstanden sein.

Die Eisessigmutterlauge läßt auf Zusatz von Wasser ein weißes krystallines Produkt fallen, das nach dem Umlösen aus Benzol bei 256° schmilzt. Die Schmelze ist grün.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe.

Den gleichen Körper erhält man auch auf folgende Weise: Löst man Phencyclon in konz. Schwefelsäure auf und filtriert durch eine Glasnutsche auf Eis, so fällt ein farbloser Körper aus. Er ist nach der Analyse ein Hydrat des Phencyclons, aber nicht identisch mit dem, welches man als Vorstufe zum Phencyclon auffassen kann, das die OH-Gruppe in 3-Stellung hat. Dieses letztere gibt ein Acetylderivat vom Schmp. 251°, während das erstere ein Acetylderivat vom Schmp. 256° liefert. Mit diesem ist der oben beschriebene Körper identisch. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Dieses Acetylderivat hat die $-OCOCH_3$-Gruppe in 2- oder 5-Stellung, wie schon W. Dilthey und Mitarbeiter annehmen. Für 2,5-Stellung spricht auch die Entstehung aus dem Dijodid.

(1,8-Naphthylen)-dibenzoyl-äthylen (Formel XV)

Acecyclon wurde in Chlorbenzol aufgeschlämmt und unter Zutritt von Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt. Im Verlauf

von 8—14 Tagen ging die schwarz-blaue Färbung der Lösung in helleres Braun über. Das Chlorbenzol wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Methylalkohol gewaschen und der gelbe Körper aus Benzin (Sdp. 65—95°) umkrystallisiert. Schmp. 136—137°. Mit konz. Schwefelsäure zeigt der Körper eine rote Halochromie. Er löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther und Pyridin; schwerer in Eisessig und Ligroin mit gelber Farbe. Die Oxydation des Acecyclons mit Benzopersäure in Chlorbenzol oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig führte nur zu gelben harzigen Produkten.

5,056 mg Subst.: 16,000 mg CO_2, 2,050 mg H_2O (Dr. Schöller, Berlin).

$C_{26}H_{16}O_2$ Ber. C 86,68 H 4,44 Gef. C 86,35 H 4,5

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-pyridazin (XVI)

1 g des 1,8-Naphthylen-dibenzoyl-äthylens wurde in alkoholischer Lösung mit 0,3 g Hydrazinhydrat versetzt und erwärmt. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Nadeln ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden hellgelbe Blättchen vom Schmp. 304—305° erhalten. Der Körper löst sich leicht in Pyridin mit gelber Farbe, schwer in Benzol, Eisessig, Ligroin und ist unlöslich in Alkohol und Äther. In konz. Schwefelsäure tritt goldgelbe Lösung ein.

4,785 mg Subst.: 15,365 mg CO_2, 1,950 mg H_2O[1]). — 2,708 mg Subst.: 0,187 ccm N_2 (24,5°, 765 mm).[1])

$C_{26}H_{16}N_2$ Ber. C 87,86 H 4,49 N 7,88
Gef. „ 87,60 „ 4,56 „ 7,98

Pikrat, Schmp. 238°.

2,734 mg Subst.: 0,283 ccm N_2 (19°, 752,5 mm).[2])

$C_{32}H_{19}N_5O_7$ Ber. N 11,96 Gef. N 11,98

Reduktion des 1,8-Naphthylen-dibenzoyl-äthylens mit Zink und Eisessig (XVII)

Das Diketon wurde in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Zink versetzt und einige Zeit gekocht, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Vom ungelösten Zink wurde abfiltriert, und nun konnte mit Wasser ein hellgelber Körper gefällt werden, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren

[1]) Analyse Dr. Schöller. [2]) Analyse Frl. cand. chem. Hesse.

aus hochsiedendem Ligroin vollkommen farblos wurde. Die in Nadeln krystallisierende Substanz schmilzt bei 176°. Sie ist löslich in Äther, Pyridin und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Benzol und Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure tritt Gelbfärbung ein.

4,700 mg Subst.: 14,840 mg CO_2, 2,150 mg H_2O [1]).

$C_{26}H_{18}O_2$ Ber. C 86,2 H 4,97 Gef. C 86,1 H 5,1

Mit Hydrazin liefert dieser Körper dasselbe Pyridazin (Schmp. 302°), das auch aus dem Dibenzoylacenaphthylen erhalten wurde. Auch die Pikrate sind gleich. Es ist also entweder hier ein Verlust von 2 Atomen Wasserstoff eingetreten, oder das Pyridazin enthält sie mehr.

Chlorierung des Acecyclons (XVIII)

In eine Aufschlämmung von 3 g Acecyclon in 10 ccm Benzol leitet man einige Minuten Chlor ein, wobei unter geringer Erwärmung alles Keton in gelbe Lösung geht. Der nach dem Erkalten auskrystallisierende gelbe Körper ist schon sehr rein, denn sein Schmelzpunkt von 198° u. Zers. wird durch Umkrystallisieren aus Benzol–Benzin nicht weiter erhöht. Ausbeute 2,5 g. Die Chlorierung läßt sich auch mit Phosphorpentachlorid in Benzol durchführen und zwar ist die Reaktion beendet, wenn das blaue Keton mit gelber Farbe gelöst ist. Man erhält dasselbe Chlorid.

0,0711 g Subst.: 3,4 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{29}H_{16}OCl_2$ Ber. Cl 16,6 Gef. Cl 16,95

Gelbe Lösungen des Dichloracecyclons verfärben sich in Lösung von Alkohol, Pyridin oder Eisessig besonders rasch beim Erhitzen nach Grün unter Abspaltung von Chlor. Es wird dabei teilweise Acecyclon zurückgebildet. Im Dunklen ist das Dichlorid auch in indifferenten Lösungsmitteln gut haltbar, gegen Licht und Luft aber sehr empfindlich.

0,4 g Dichlorid wurden in Benzollösung offenstehend an 2 Tagen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Einengen des Benzols krystallisierten 0,2 g des bei 134° schmelzenden 9,10-Dibenzoylacenaphthylens aus.

---

[1]) Analyse Dr. Schöller.

1,4-Diphenyl-2,3-(1,8-naphthylen)-α-Pyron (XVI)

1. Durch Oxydation des Acecyclons mit Perhydrol in Eisessig

Eine mit 30%-igem Perhydrol versetzte Eisessig-Aufschlämmung von 2 g Acecyclon wird so lange gelinde gekocht bis eine braune Auflösung eingetreten ist. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen gelben Nadeln schmelzen auch nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 253°. Ausbeute 1 g. Die Krystalle lösen sich in H_2SO_4-Konzentration gelb mit grüner Fluorescenz, sie sind unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

4,730 mg Subst.: 15,120 mg CO_2, 1,870 mg H_2O (Dr. Schöller, Berlin).

$C_{27}H_{16}O_2$ Ber. C 87,1 H 4,3 Gef. C 87,18 H 4,4

Nach Versetzen der Mutterlauge mit Wasser fällt noch eine kleine Menge desselben Körpers im Gemisch mit dem bei 134° schmelzenden Dibenzoyl-acenaphthylen aus, das mit Äther abgetrennt werden kann. Dieses Pyron läßt sich nämlich durch längeres Kochen ($^1/_2$—1 Stunde) in Perhydrol–Eisessig zum Dibenzoyl-acenaphthylen weiter oxydieren. Hierdurch wird die Ausbeute dieser Methode beeinträchtigt.

2. Aus Acecyclondichlorid

Das Dichlorprodukt (Schmp. 198°) wurde in Eisessiglösung unter Zusatz von etwas Kaliumacetat kurz aufgekocht. Die nach dem Erkalten ausfallenden Nädelchen zeigten zwar noch etwas grünliche Farbe und rote Halochromie infolge beigemengten Acecyclons. Der Schmelzpunkt stieg aber nach Umkrystallisieren aus Eisessig auf 252—253° und gab im Gemisch mit dem nach 1. erhaltenen Pyron keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Carbinol des Acecyclons (Formel XIX)

a) Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat

Eine Lösung von Acecyclon in Pyridin wurde mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat und etwas Wasser versetzt und unter Luftzutritt so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die blaue Lösungsfarbe einer braunen Platz gemacht hatte, was mehrere Stunden in Anspruch nahm. Dann konnten aus der heißen Lösung

mit Wasser hellgrüne Krystallblättchen gefällt werden, die nach dem Abfiltrieren noch einmal in der oben beschriebenen Weise behandelt wurden. Der Körper wurde mehrmals aus Pyridin umgefällt und schließlich aus Benzin (Sdp. 65—95°) umkrystallisiert. Noch etwas grünliche Nadeln vom Schmp. 182—183°. Mit konz. Schwefelsäure zeigen sie orangefarbige Halochromie. Leicht löslich in Benzol, Äther, Pyridin. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

b) Durch Reduktion mit Zink und Eisessig

1 g Keton wurde in 25 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 0,25 g Zinkstaub versetzt. Nach 1—2 Minuten Kochen, die dunkle Farbe der Lösung darf sich gerade zu einem Gelbgrün aufgehellt haben, wurde von allem Ungelösten abfiltriert und aus dem Filtrat das Carbinol mit Wasser ausgefällt. Der Körper hatte den Schmp. 182° und zeigte die typische Halochromie mit konz. Schwefelsäure. Er erwies sich in allem identisch mit dem nach a) hergestellten Körper.

5,135 mg Subst.: 16,980 mg CO_2, 2,320 mg H_2O [1]).

$C_{27}H_{18}O$ Ber. C 90,48 H 5,02 Gef. C 90,2 H 5,05

Der Körper läßt sich nicht durch Kochen mit Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure in das Reduktionsprodukt vom Schmp. 229—230° [2]) überführen, sondern nur durch weitere Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Hieraus ergibt sich, daß das Reduktionsprodukt vom Schmp. 229 bis 230° ein Tetrahydroderivat ist. Dies geht auch aus den folgenden Versuchen hervor.

Tetrahydro-acecyclon (Formeln XX a und b)

2 g des Acecyclons und 3,5 g Zinkstaub wurden in 90 ccm Eisessig am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit verschwand die schwarz-violette Farbe der Ursprungslösung und machte einer hellen, schwach gelben Platz. Nun wurde die heiße Lösung vom Zinkstaub abfiltriert und erkalten lassen. Es krystallisierten grüne Krystalle aus, die abfiltriert und zur Entfernung von eventuell ausgefallenem Zinkacetat mit heißem

[1]) Analyse Dr. Schöller, Berlin.

[2]) W. Dilthey, J. ter Horst u. W. Schommer, J. prakt. Chem. [2] **143**, 209 (1935).

Wasser mehrmals gewaschen wurden. Nach dem Trocknen wurde verschiedentlich aus Benzol umkrystallisiert und so schöne grünlich gelbe Nädelchen vom Schmp. 229—230° erhalten [a)]. In konz. Schwefelsäure zeigt der Körper in der Kälte oberflächlich braune Farbe, in der Hitze löst er sich rotbraun.

0,0369 g Subst.: 0,1219 g CO_2, 0,0179 g H_2O [1]).

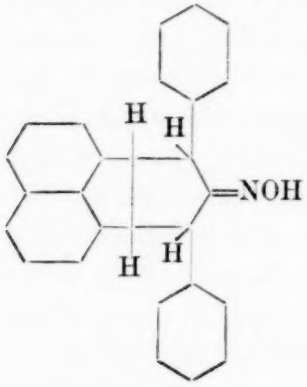
$C_{27}H_{20}O$ Ber. C 90,0 H 5,5 Gef. C 90,1 H 5,43

Durch Kochen mit Eisessig läßt sich das grüngelbe Produkt (229—230°) in einen weißen krystallinen Körper überführen, der ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert wurde und auch bei 229—230° schmilzt [b)]. Eine Umlagerung im rückläufigen Sinn erfolgte nicht. In kalter konz. Schwefelsäure ist der Körper unlöslich und zeigt auch keine Veränderung, in der Hitze löst er sich mit gelber Farbe.

5,248 mg Subst.: 17,365 mg CO_2, 2,630 mg H_2O (Dr. Schöller, Berlin).

$C_{27}H_{20}O$ Ber. C 90,0 H 5,5 Gef. C 90,24 H 5,6

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-cyclopentanon-oxim



Kocht man das weiße Tetrahydroacecyclon (229—230°) mit Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Alkali in Pyridin 4 Stunden am Steigrohr, so erhält man ein weißes Produkt, das aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert wurde und bei 176—178° schmilzt.

3,055 mg Subst.: 0,107 ccm N_2 (24°, 755 mm) (Dr. Schöller, Berlin).

$C_{27}H_{21}NO$ Ber. N 3,73 Gef. N 3,99

[1]) Vorschrift und Analyse nach Diss. J. ter Horst, Bonn 1934.

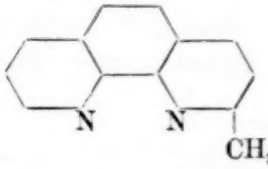
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Komplexsalze des α-Methyl-o-phenanthrolins

Von **Paul Pfeiffer** und **Winfried Christeleit**

(Eingegangen am 6. Juli 1938)

Im Anschluß an eine Untersuchung über phenanthrolinhaltige Komplexverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetallsalze haben wir die Fähigkeit des α-Methyl-o-phenanthrolins



zur Komplexsalzbildung näher untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Einführung einer α-ständigen Methylgruppe in das Phenanthrolinmolekül ohne wesentlichen Einfluß auf die Fähigkeit der beiden Stickstoffatome zur Bindung an Metallatome ist, daß aber die Farbe der methylhaltigen Phenanthrolin-Komplexsalze von der der methylfreien erheblich abweichen kann.

Das α-Methylphenanthrolin wurde mit geringen Abweichungen nach dem Verfahren von Gerdeissen[1]) erhalten und durch Destillation i. V. gereinigt. Das erstarrte Destillat war fast farblos und schmolz bei 50—53°. Durch Darstellung eines Perchlorats, eines Chloroplateats und eines Pikrats wurde das Amin näher charakterisiert.

Ebenso wie o-Phenanthrolin selbst gibt auch sein α-Methylderivat schön gefärbte komplexe Eisensalze; sie entsprechen der allgemeinen Formel:

$$[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3]X_2 .$$

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 245 (1889).

Näher untersucht wurde das Perchlorat und das Sulfat der Reihe, denen die Formeln:

$$[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2 \quad \text{und} \quad [Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3]SO_4,\ 12H_2O$$

zukommen. Während nun aber die Tri-phenanthrolin-ferrosalze

$$[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]X_2$$

tiefrot gefärbt sind und sich tief-blutrot mit roter Ablauffarbe in Wasser lösen[1]), sind die beiden Komplexsalze des α-Methylphenanthrolins nur orangefarben und geben gelb-orangefarbene Lösungen mit gelbem Ablauf. Das Perchlorat löst sich gut in Nitrobenzol, das Sulfat in Wasser.

Die α-ständige Methylgruppe bedingt also einen unerwartet starken hypsochromen Effekt. Auch wird durch sie die Farbintensität erheblich geschwächt.

Nach der Oktaedertheorie sollten die Tri-methylphenanthrolinferrosalze, wie man sich leicht am Modell überzeugt, in cis-trans-isomeren Formen auftreten. Diese wurde aber bisher nicht gefunden.

Von Nickel-Komplexsalzen des Methylphenanthrolins haben wir nur das Perchlorat

$$[Ni(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2$$

dargestellt. Es ist fast farblos (etwas braunstichig) und löst sich mit gelber bis orange-gelber Farbe in Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig. In seiner Zusammensetzung schließt es sich den phenanthrolinhaltigen Salzen

$$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3]X_2,\ nH_2O$$

an, die zwar als Hydrate stets hell-rosarot gefärbt sind, in wasserfreiem Zustand aber hell-graubraun sind [vgl. z. B. das Chlorid der Reihe][2]).

Von den beiden Kupfer-Komplexsalzen

$$[Cu(C_{13}H_{10}N_2)Cl_2]\ \text{gelbbraun}$$

und

$$[Cu(C_{13}H_{10}N_2)_2](ClO_4)_2,\ 2H_2O\ \text{grün}$$

ist das Chlorid, das seiner Zusammensetzung nach zu den

---

[1]) F. Blau, Mh. Chem. **19**, 678 (1898).

[2]) P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 278 (1933).

reinen Anlagerungsverbindungen gehört, gelbbraun gefärbt, im Gegensatz zu dem Phenanthrolinkörper[1])

$$[Cu(C_{12}H_8N_2)Cl_2],\ H_2O,$$

der als Hydrat und in wasserfreier Form eine grüne Farbe besitzt.

Das grüne Perchlorat der Reihe entspricht in Farbe und Zusammensetzung dem grünen phenanthrolinhaltigen Salz[2])

$$[Cu(C_{12}H_8N_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7)_2,\ H_2O.$$

Als letzte methylphenanthrolinhaltige Verbindung wurde noch das farblose Silbersalz

$$[Ag(C_{13}H_{10}N_2)_2]NO_3$$

dargestellt, in welchem Silber vierzählig auftritt, während im allgemeinen dem einwertigen Silber eine niedrigere Koordinationszahl zukommt.

Versuchsteil

1. α-Methyl-o-phenanthrolin

Die Darstellung des α-Methyl-o-phenanthrolins geschah nach den Angaben von Gerdeissen[3]). Chinaldin wurde durch Behandlung mit Salpetersäure in ein Gemisch von 5-Nitro- und 8-Nitrochinaldin übergeführt, die sich auf Grund ihrer verschieden großen Basizität voneinander trennen ließen. Dann wurde das 8-Nitro-chinaldin mit Zinnchlorür und Salzsäure zum Zinndoppelsalz des entsprechenden Amins reduziert und dieses der Skraupschen Synthese unterworfen[4]). Das rohe α-Methylphenanthrolin ließ sich leicht durch Vakuumdestillation reinigen; es siedet unter 12 mm Druck bei 243°. Der Dampf des Methylphenanthrolins ist schön orangefarben. Der Schmelzpunkt des erstarrten Destillats, das fast farblos ist, liegt bei 50—53°. Die Ausbeute betrug aus 15 g 8-Nitrochinaldin 3 g destilliertes α-Methyl-phenanthrolin.

2. Perchlorat, $C_{13}H_{10}N_2$, $1\,HClO_4$

Man löst Methylphenanthrolin in der Wärme in einem Überschuß von verd. wäßriger Überchlorsäure und läßt erkalten.

[1]) F. Blau, a. a. O.
[2]) P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann, a. a. O.
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 245 (1889).
[4]) Es ist nicht nötig, das Amin in Freiheit zu setzen.

Das auskrystallisierte Perchlorat wird zur Reinigung aus verd. wäßriger Überchlorsäure umkrystallisiert. Feine, farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei 205—208° schmelzen. In der Wärme gut löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Pyridin.

5,390 mg Subst.: 0,440 ccm N (25°, 758 mm). — 4,657, 4,479 mg Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 1,577, 1,513 ccm n/100-NaOH (Indicator: Thymolphthalein).

$C_{15}H_{10}N_2$, $HClO_4$	Ber. N 9,51	$HClO_4$ 34,11		
	Gef. „ 9,33	„ 34,02, 33,94		

3. Pikrat, $C_{13}H_{10}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$

Aus einer Lösung äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten in heißem Alkohol scheidet sich beim Erkalten das Pikrat in krystallinischer Form aus. Zur Reinigung Umkrystallisieren aus Äthyl- oder Propylalkohol. — Das Salz bildet gelbe, unregelmäßig ausgebildete, spießige Kryställchen. Gut löslich mit goldgelber Farbe in Pyridin; ferner gut löslich in Äthylendibromid, Methyläthylketon und Diäthylketon; ziemlich schwer löslich in Wasser und Aceton; praktisch unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

4,919 mg Subst.: 13,750 mg CO_2, 2,420 mg H_2O. — 4,958 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 1,160 ccm n/100 - $Ba(OH)_2$ (Indicator: Lakmoid).

$C_{13}H_{10}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$	Ber. C 53,88	H 3,10	Pikrins. 54,13	
	Gef. „ 53,92	„ 3,30	„ 53,59	

4. Chloroplateat, $C_{13}H_{10}N_2$, H_2PtCl_6, $4H_2O$

Man fällt eine Lösung von Methylphenanthrolin in verd. Salzsäure mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und krystallisiert den Niederschlag aus heißer konz. Salzsäure um. Das Salz bildet lange, goldgelbe Krystalle, die sich in der Hitze gut in Wasser und Nitrobenzol mit gelber Farbe lösen. Das Salz ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, nahezu unlöslich in Äther und Ligroin. Bei längerem Erhitzen auf 180° färbt sich das Salz unter Zersetzung dunkelbraun. Im Vakuum neben P_2O_5 werden bei 160° zwei Moleküle Wasser abgegeben.

4,936 mg Subst.: 1,427 mg Pt. — 9,244 mg Subst.: 0,331 ccm N (25°, 757 mm). — 5,296 mg Subst. gaben bei 160° i. V. einen Gewichtsverlust von 0,294 mg (Verlust von $2H_2O$). — 5,771 mg Subst. verbrauchten

bei der Neutralisation mit n/100-NaOH 1,790 ccm (Indicator: Thymolphthalein).

$C_{13}H_{10}N_2$, $H_2PtCl_6 . 4\,H_2O$

Ber.	Pt 28,84	N 4,14	H_2O 5,33	H_2PtCl_6 10,79
Gef.	„ 28,91	„ 4,09	„ 5,55	„ 11,31

5. Tri-methylphenanthrolin-ferro-perchlorat, $[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2$

Man löst 150 mg Methylphenanthrolin und 70 mg Ferrosulfat in 6 ccm heißem, 20%-igem Methylalkohol. Aus der orangefarbenen Lösung fällt durch Zusatz von festem Natriumperchlorat ein orangefarbener Niederschlag aus, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt. Das Salz krystallisiert in orangefarbenen, meist sägeartig verzahnten Krystallkeilen. Es löst sich mit gelb-oranger Farbe sehr gut in Nitrobenzol, gut in verd. Essigsäure und in Alkohol; es ist verhältnismäßig schwer in heißem Wasser löslich. Bei einer fraktionierten Krystallisation des Salzes konnten keine Anzeichen für das Vorliegen isomerer Formen gefunden werden.

6,653 mg Subst.: 0,656 mg Fe_2O_3. — 6,932 mg Subst.: 0,603 ccm N (25°, 760 mm).

$[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2$ Ber. Fe 6,67 N 10,04 Gef. Fe 6,90 N 9,96

6. Tri-methylphenanthrolin-ferro-sulfat, $[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3]SO_4 . 12\,H_2O$

Man erhitzt eine Lösung der berechneten Menge von Methylphenanthrolin und Ferrosulfat in 20%-igem wäßrigem Methylalkohol 1 Minute lang zum Sieden, gibt zur Lösung festes Natriumsulfat und krystallisiert den Niederschlag aus sehr wenig heißem Wasser um. Orangefarbene, unregelmäßig geformte Kryställchen, die an der Luft ziemlich schnell verwittern. Mit gelb-oranger Farbe sehr leicht löslich in Wasser; gut löslich in warmem Alkohol, schwer löslich in warmem Pyridin, praktisch unlöslich in Benzol und Aceton. Beim Erhitzen i. V. auf 100° wird der gesamte Wassergehalt abgegeben; das wasserfreie Salz hat eine blutrote Farbe.

Hydrat

6,790 mg Subst. gaben i. V. bei 100° einen Gewichtsverlust von 1,591 mg.

Ber. H_2O 22,75 Gef. H_2O 23,43

Wasserfreies Salz

3,412 mg Subst.: 0,380 mg Fe_2O_3. — 2,990 mg Subst.: 0,298 ccm N (22,5°, 758 mm).

$[Fe(C_{13}H_{10}N_2)_3]SO_4$ Ber. Fe 7,61 N 11,45 Gef. Fe 7,79 N 11,48

7. Tri-methylphenanthrolin-nickel-perchlorat, $[Ni(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2$

Man gibt zu einer Lösung der berechneten Mengen von Nickelacetat und Methylphenanthrolin in verd. Methylalkohol festes Natriumperchlorat. Es scheidet sich ein fast weißer Niederschlag aus, der hellbraunstichig ist. Er wird zur Reinigung aus Nitrobenzol mit Äther umgefällt und bildet so ein hellbraunstichiges, krystallinisches Pulver, welches sich mit gelber bis orange-gelber Farbe in Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig löst; in heißem Wasser und in Alkohol ist es schwer löslich.

7,398 mg Subst.: 1,312 mg $NiSO_4$. — 4,810 mg Subst.: 0,420 ccm N (23°, 758 mm).

$[Ni(C_{13}H_{10}N_2)_3](ClO_4)_2$ Ber. Ni 6,90 N 10,01 Gef. Ni 6,72 N 9,88

8. Dichloro-methylphenanthrolin-kupfer, $[Cu(C_{13}H_{10}N_2)Cl_2]$

Man löst berechnete Mengen von Kupferchlorid und Methylphenanthrolin in wenig heißem Wasser und läßt die Lösung kurze Zeit sieden. Beim Abkühlen krystallisiert das Komplexsalz aus der dunkel gefärbten Lösung aus; es wird zur Reinigung aus heißem Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. — Die Verbindung bildet gelbbraune, undeutliche Kryställchen, die sich mit bräunlich-roter Farbe gut in heißem Wasser, mit olivgrüner Farbe gut in heißem Pyridin, mit goldgelber Farbe gut in heißem Essigsäureanhydrid, mit gelbgrüner bis goldgelber Farbe (je nach der Konzentration) gut in heißem Nitrobenzol lösen.

4,124 mg Subst.: 0,984 mg CuO. — 5,254 mg Subst.: 0,390 ccm N (24°, 759 mm).

$[Cu(C_{13}H_{10}N_2)Cl_2]$ Ber. Cu 19,35 N 8,53 Gef. Cu 19,06 N 8,52

9. Di-methylphenanthrolin-kupfer-perchlorat, $[Cu(C_{13}H_{10}N_2)_2](ClO_4)_2, 2H_2O$

Man erwärmt 125 mg Kupfersulfat und 100 mg Methylphenanthrolin mit wenigen Kubikzentimetern stark verdünnter

Schwefelsäure, fällt die Lösung mit festem Natriumperchlorat und krystallisiert den Niederschlag aus einem Gemisch von verd. Essigsäure und Dioxan um. Große, gut ausgebildete, grasgrüne Krystalle. Sie lösen sich in der Wärme mit grasgrüner Farbe gut in verd. Essigsäure und in Pyridin, mit gelbgrüner Farbe gut in Nitrobenzol; sie sind schwer löslich in Alkohol und Eisessig, praktisch unlöslich in Dioxan und Ligroin. Beim Erhitzen der trocknen Substanz starke Explosion.

7,940 mg Subst. verloren i. V. bei 137° neben P_2O_5 0,398 mg H_2O. — 5,093 mg Subst.: 0,583 mg CuO. — 5,541 mg Subst.: 0,395 ccm N (22°, 758 mm).

$[Cu(C_{13}H_{10}N_2)_2](ClO_4)_2, 2H_2O$	Ber. Cu 9,26	N 8,16	H_2O 5,25
	Gef. „ 9,15	„ 8,21	„ 5,01

10. Di-methylphenanthrolin-silber-nitrat, $[Ag(C_{13}H_{10}N_2)_2]NO_3$

Man erwärmt Silbernitrat und Methylphenanthrolin im molekularen Verhältnis 1:2 mit einigen Kubikzentimetern 20%-igem Methylalkohol. Beim Abkühlen der klaren Lösung scheidet sich das Komplexsalz in Form eines voluminösen gelblichen Niederschlags aus. Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Kleine, undeutliche, farblose Kryställchen, die sich gut in heißem Wasser, Alkohol, Nitrobenzol, Pyridin und Chloroform lösen. Beim Erwärmen auf 140° i. V. tritt keine Gewichtsabnahme ein.

3,278 mg Subst.: 0,629 mg Ag. — 4,047 mg Subst.: 0,428 ccm N (22,5°, 757 mm).

$[Ag(C_{13}H_{10}N_2)_2]NO_3$	Ber. Ag 19,35	N 12,54	Gef. Ag 19,19	N 12,17

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Kupferkomplexsalze mit N-alkylierten Äthylendiaminen

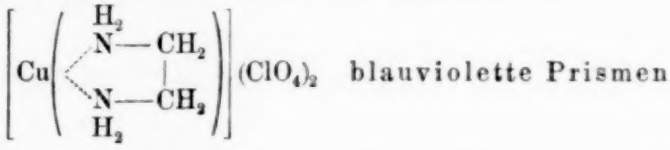
Von **Paul Pfeiffer** und **Heinr. Glaser**

(Eingegangen am 23. Juli 1938)

Während die äthylendiaminhaltigen Komplexsalze ausgezeichnet untersucht sind, liegen kaum Versuche über die Fähigkeit N-alkylierter Äthylendiamine zur Komplexsalzbildung vor. Und doch sind gerade derartige Komplexsalze in stereochemischer Beziehung von besonderem Interesse.

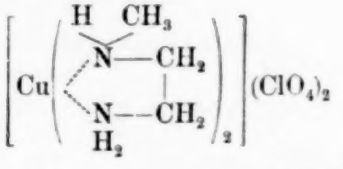
In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst einige Kupferkomplexsalze mit alkylierten Äthylendiaminen beschrieben werden. Sie wurden stets als Perchlorate isoliert, die gut krystallisieren und den weiteren Vorteil bieten, wasserfrei zu sein. Sie zeigen zum Teil eine anomale Zusammensetzung.

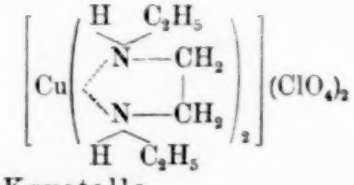
Dem äthylendiaminhaltigen Komplexsalz:



blauviolette Prismen

schließen sich in Farbe und sonstigen Eigenschaften ganz die beiden Verbindungen:

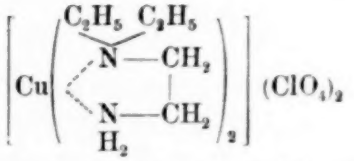




blauviolette Krystalle

an. Sie leiten sich vom N-Methyl- bzw. N,N'-Diäthyl-äthylendiamin ab.

Ein besonderes Verhalten zeigt das im übrigen entsprechend zusammengesetzte Komplexsalz des asymmetrischen Diäthyl-äthylendiamins:



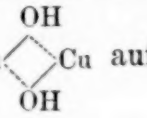
Seine Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht blauviolett, sondern rubinrot gefärbt und geben beim Verreiben ein rotes Krystallpulver; sie lösen sich aber, wie alle Salze der Reihe, mit blauvioletter Farbe in Wasser. Erwärmt man das rote Krystallpulver über 43—45°, so färbt es sich violett, nimmt aber unterhalb dieser Temperatur wieder die ursprüngliche rote Farbe an. Das Salz ist also ausgesprochen thermochrom und besitzt bei rund 44° einen Umwandlungspunkt. Oberhalb des Umwandlungspunktes entspricht es in seiner Farbe den sonstigen Tetraminkupfersalzen, unterhalb dieser Temperatur ist es anomal gefärbt.

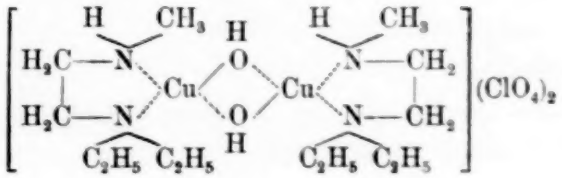
Eine unerwartete Zusammensetzung zeigen die Kupferkomplexsalze des N-Methyl-N'-diäthyl-äthylendiamins und des N-Triäthyl-äthylendiamins.

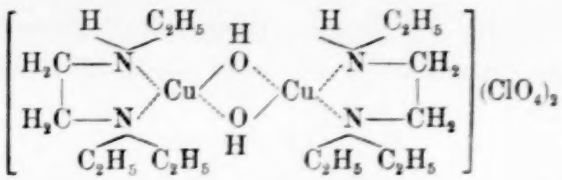
Läßt man diese Amine in wäßriger Lösung auf Kupferperchlorat oder auf ein Gemisch von Kupferacetat und Natriumperchlorat einwirken, so entstehen gut krystallisierte, blau bis blauviolette Komplexsalze, die nicht wie sonst auf ein Atom Kupfer zwei ClO_4-Reste enthalten, vielmehr nach der Formel:

$$[Cu(OH)\,Diamin](ClO_4)$$

zusammengesetzt sind, also zur basischen Reihe gehören.

Legt man der Formulierung dieser Salze die Erfahrungen zugrunde, die bei entsprechenden Kobaltiaken gemacht worden sind, so müssen wir auch sie bimolekular schreiben und als Diolsalze mit der Zentralgruppe:  auffassen, gemäß den Formeln:





Nach dieser Schreibweise besitzt Kupfer auch in den basischen Komplexsalzen die normale Koordinationszahl 4.

Die Ursache für das Auftreten basischer Komplexsalze bei den trialkylierten Äthylendiaminen ist vielleicht darin zu suchen, daß durch die Anhäufung von Alkylgruppen die Entstehung normaler Komplexsalze, die ja pro Kupferatom 6 Alkylreste enthalten würden, sterisch erschwert ist.

Das triäthyläthylendiamin-haltige Komplexsalz zeigt wiederum die Erscheinung der Thermochromie. Das an sich blauviolett gefärbte Krystallpulver des Salzes färbt sich in flüssiger Luft schön rot, um dann beim Erwärmen wieder die ursprüngliche blauviolette Farbe anzunehmen. Der Umkehrpunkt liegt in diesem Falle bei -100 bis $-120°$.

Alle Versuche, Komplexsalze mit dem phenylierten Diamin $(C_2H_5)_2N—CH_2—CH_2—NHC_6H_5$ darzustellen, schlugen fehl.

Weitere Versuche gingen nun dahin, Komplexsalze N-substituierter Äthylendiamine mit Cobalt und Chrom zu erhalten.

Zu diesem Zweck ließen wir die Diamine bei Wasserbadtemperatur auf die Komplexsalze:

$[Co\,en_2\,Cl_2]\,Cl$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	$[Cr(NC_5H_5)_3Cl_3]$
Praseosalz	Purpureosalz	Trichlorotripyridinchrom

einwirken, da diese Verbindungen beim Behandeln mit Äthylendiamin glatt in die orangefarbenen Luteosalze: $[Co\,en_3]Cl_3$ bzw. $[Cr\,en_3]Cl_3$ übergehen.

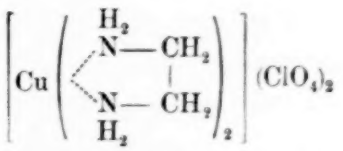
Wir konnten aber unser Ziel nicht erreichen. Mit Chloropentammin-kobalti-chlorid und mit Trichloro-tripyridin-chrom wurden überhaupt keine faßbaren Produkte erhalten. Beim Praseochlorid trat eine Art Disproportionierung ein. So wurde das symmetrische Diäthyl-äthylendiamin überhaupt nicht in den Komplex eingebaut; vielmehr entstand in guter Ausbeute das bekannte Tri-äthylendiaminkobaltsalz.

Aus alledem geht hervor, daß die Tendenz der N-alkylierten Äthylendiamine zur Komplexsalzbildung hinter der des Äthylendiamins selbst stark zurücksteht.

Versuchsteil [1])

A. Kupferkomplexsalze

1. Di-äthylendiamin-kupfer-perchlorat,

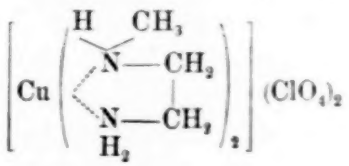


Man gibt zu einer Lösung von 2,5 g Kupfersulfat in 16 ccm Wasser 4 g Äthylendiamin-monohydrat. Es entsteht eine tief blauviolette Lösung, die nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 2,8 g reinem Natriumperchlorat in 1,4 ccm Wasser versetzt wird. Beim Eindunsten der Lösung i. V. über konz. Schwefelsäure scheiden sich blauviolette, derbe Prismen aus, die abfiltriert, gut mit verd. Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Zur Analyse krystallisiert man das Rohprodukt aus Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur um. Das Salz ist verhältnismäßig leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; die Lösungsgeschwindigkeit ist relativ gering. Beim Erhitzen explodiert das Salz mit großer Heftigkeit.

8,3024 mg Subst.: 1,7374 mg CuO. — 7,848 mg Subst.: 0,990 ccm N (22°, 760 mm).

$C_4H_{16}O_8N_4CuCl_2$ Ber. Cu 16,61 N 14,64 Gef. Cu 16,72 N 14,61

2. Di-(N-methyl-äthylendiamin)-kupfer-perchlorat,



Das N-Methyl-äthylendiamin wurde nach der Vorschrift von T. B. Johnson und G. C. Bailey [2]) dargestellt. Ausgangsprodukt war das von S. Gabriel [3]) beschriebene Bromäthyl-

[1]) Von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, wurden uns in liebenswürdigerweise die vier Amine: $H_2N.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$, $CH_3.NH.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$, $C_2H_5NH.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$ und $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$ zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[2]) J. Amer. chem. Soc. **38**, II, 2135 (1916).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1137 (1889).

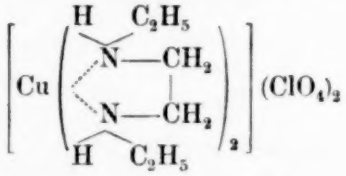
phthalimid (flache Nadeln vom Schmp. 82°); es wurde mit Benzolsulfamid-kalium zum N-(β-Benzolsulfamino-äthyl)-phthalimid umgesetzt (fast farblose Prismen vom Schmp. 175°). Diese Verbindung wurde mit Methyljodid in das N-(β-Benzolsulfonylmethylamino-äthyl)-phthalimid übergeführt; dann wurde das Methylierungsprodukt vom Schmp. 177—178° mit konz. Salzsäure verseift. Es entstand so das salzsaure Salz des N-Methyläthylendiamins, welches bei der Destillation mit einem Gemisch von gleichen Teilen Kali und Natronkalk das gesuchte freie Amin gab. Das Amin bildete eine wasserklare, farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die an der Luft rauchte und begierig Kohlendioxyd aufnahm.

Zur Darstellung des Komplexsalzes wird zu einer filtrierten Lösung von 0,3 g Kupferperchlorat in 3 g Methylalkohol 1 g Amin gegeben. Es entsteht eine violettstichig blaue Lösung, die i. V. über konz. Schwefelsäure langsam eingedunstet wird. Es scheiden sich dann allmählich blauviolette, derbe Krystalle aus, die abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol. Beim Erhitzen erfolgt starke Explosion.

9,193 mg Subst.: 1,780 mg CuO. — 7,308 mg Subst.: 0,862 ccm N (19°, 747 mm).

$C_8H_{20}O_8N_4CuCl_2$ Ber. Cu 15,48 N 13,64 Gef. Cu 15,47 N 13,55

3. Di-(sym. N-diäthyl-äthylendiamin)-kupfer-perchlorat,



Zur Darstellung des Amins wurde zunächst nach der Vorschrift des DRP. 70055[1]) N,N'-Di-benzolsulfonyl-äthylendiamin synthetisiert. Es bildet farblose Nädelchen vom Schmp. 168°. Dann wurde der Sulfonylkörper mit Diäthylsulfat in alkalischer Lösung äthyliert und das Äthylderivat, welches bei 152° schmolz, mit Salzsäure im Bombenrohr verseift. Das erhaltene Hydro-

[1]) Friedländer, III, 591.

chlorid des Amins wurde durch Erhitzen mit einem Gemisch von fein gepulvertem Natronkalk und fein gepulvertem Ätzkali (gleiche Teile) in das freie Amin übergeführt. Die Ausbeute an Amin war ausgezeichnet.

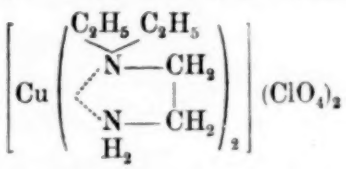
Zur Darstellung des Komplexsalzes gibt man zu einer filtrierten Lösung von 0,26 g Kupferperchlorat in 3 g Methylalkohol 0,3 g des Amins. Beim Verdunsten der intensiv rotvioletten Lösung i. V. über konz. Schwefelsäure scheiden sich blauviolette Krystalle aus, die abgesaugt, gut mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Das Salz ist in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol leicht löslich, besitzt aber nur geringe Lösungsgeschwindigkeit. Beim Erhitzen explodiert es heftig.

Analysiert wurde die lufttrockene Substanz.

8,697 mg Subst.: 1,408 mg CuO. — 8,811 mg Subst.: 0,876 ccm N (20°, 757,5 mm).

$C_{12}H_{32}O_8N_4CuCl_2$ Ber. Cu 12,85 N 11,33 Gef. Cu 12,93 N 11,55

4. Di-(unsym.diäthyl-äthylendiamin)-kupfer-perchlorat,



Man löst 0,26 g Kupferperchlorat in etwa 5 g Methylalkohol, filtriert und gibt 0,3 g unsymmetrisches Diäthyl-äthylendiamin hinzu. Es entsteht eine blauviolette Lösung, die beim Eindunsten i. V. über konz. Schwefelsäure rubinrote Krystalle gibt, die abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Man kann zur Darstellung dieses Komplexsalzes auch vom Kupferacetat ausgehen. Man versetzt eine konz. wäßrige Lösung dieses Salzes mit dem Diamin und gibt eine konz. wäßrige Lösung von Natriumperchlorat hinzu. Es scheidet sich ein rosaroter Krystallbrei aus, der abgesaugt und an der Luft getrocknet wird.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, besitzt aber nur geringe Lösungsgeschwindigkeit. Die Lösungen haben alle eine blauviolette Farbe; beim Eindampfen

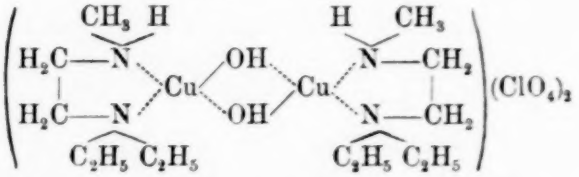
geben sie wieder die roten Krystalle. Erwärmt man das rote Krystallpulver auf 43—45°, so tritt Violettfärbung ein; beim Abkühlen wird die rote Farbe zurückgebildet. Das Spiel kann beliebig oft wiederholt werden. Die kompakten, rubinroten Krystalle werden bei der Temperatur von 45° fast schwarz.

Analysiert wurde das lufttrockene Salz.

8,704 mg Subst.: 1,384 mg CuO. — 10,812 mg Subst.: 1,050 ccm N (25°, 758,5 mm).

$C_{12}H_{32}O_8N_4CuCl_2$	Ber.	Cu 12,85	N 11,33
	Gef.	„ 12,70	„ 11,10

5. Di-(N-methyl-N'-diäthyl-äthylendiamin)-dioldikupfer-perchlorat



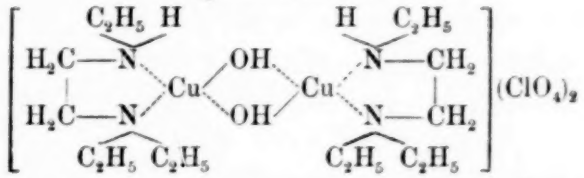
Man gibt zu einer Lösung von 0,4 g Kupferacetat in 5 ccm Wasser 0,8 g Amin, filtriert und versetzt das Filtrat mit 1,2 g festem Natriumperchlorat. Dabei scheidet sich zunächst ein tief dunkelblau gefärbtes Öl ab, das erst allmählich krystallinisch erstarrt. Das Rohprodukt wird aus wenig Methylalkohol oder wenig Wasser umkrystallisiert. Das umkrystallisierte Salz bildet dunkelblaue Krystalle.

In besonders reiner Form erhält man das Salz, wenn man eine Lösung von 0,5 g Kupferperchlorat und 0,5 g Amin in 100 ccm Methylalkohol i. V. langsam eindunsten läßt. Es scheidet sich so das Komplexsalz in derben, meist zusammenhängenden Krystallen aus, die mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Das Salz sieht fast schwarz aus und gibt auf Ton einen blaugrauen Strich. Analysiert wurde das lufttrockene Salz; es ist wasserfrei.

0,0594 g Subst.: 0,0120 g Cu (elektrolytisch bestimmt). — 9,4356 mg Subst.: 2,363 mg CuO. — 13,813, 6,984 mg Subst.: 1,057 (21,5°, 761 mm), 0,552 (24°, 757 mm) ccm N. — 0,1691 g Subst.: 0,0786 g AgCl.

$C_{14}H_{38}O_{10}N_4Cu_2Cl_2$	Ber.	Cu 20,49	N 9,03	Cl 11,43
	Gef.	„ 20,20, 20,01	„ 8,88, 9,05	„ 11,50

6. Di-(N-triäthyl-äthylendiamin)-dioldikupferperchlorat



Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Kupferperchlorat in 10 ccm Methylalkohol 0,5 g Triäthyl-äthylendiamin, filtriert und dunstet die tief blaue Lösung im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure ein. Man erhält so ein blauviolettes Krystallpulver, das man absaugt, gut mit Methylalkohol wäscht und an der Luft trocknet.

Verwendet man statt Kupferperchlorat Kupferacetat und gibt zur Lösung Natriumperchlorat hinzu, so entsteht zunächst ein tief blaues Öl, das allmählich krystallinisch erstarrt.

Kühlt man das blauviolette Krystallpulver stark ab, so wird die Farbe zunächst etwas heller; in flüssiger Luft ist das Salz schön rot gefärbt. Der Umschlagspunkt liegt bei -100 bis $-120°$.

Beim Erhitzen i. V. tritt keine Gewichtsabnahme ein. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

9,534, 9,435 mg Subst.: 2,385, 2,375 mg CuO. — 0,0816 g Subst.: 0,0357 g AgCl. — 19,068, 7,588 mg Subst.: 1,430 (22°, 760,5 mm), 0,556 (24°, 757 mm) ccm N.

$C_{16}H_{42}O_{10}N_4Cu_2Cl_2$	Ber. Cu 20,53	Cl 10,94	N 8,64	
	Gef. „ 19,98, 20,11	„ 10,82	„ 8,70, 8,40	

7. Versuche zur Darstellung eines Komplexsalzes mit N-Phenyl-N'-diäthyl-äthylendiamin

Alle Versuche, auch mit diesem Diamin ein Kupferkomplexsalz zu erhalten, schlugen fehl. Es entstehen grünliche Niederschläge, die bald braun werden und schließlich einen harzartigen Charakter annehmen. Sie wurden nicht näher untersucht.

B. Verhalten komplexer Kobalt- und Chromsalze gegen N-substituierte Äthylendiamine

1. Versuche mit trans-Dichloro-di-äthylendiaminkobaltchlorid (Praseochlorid)

Die Versuche wurden stets so durchgeführt, daß eine Lösung des Praseosalzes $[Co\,en_2\,Cl_2]Cl$ in wenig Wasser mit dem

betreffenden Diamin versetzt wurde. Dann wurde das Reaktionsgemisch so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich die Farbe des Gemisches nicht mehr änderte.

Äthylendiamin, der Grundkörper unserer Amine, gab auf diese Weise glatt reines Luteosalz der Formel $[Co\,en_3]Cl_3, 3\,H_2O$. Die gleiche Verbindung entstand auch, als N, N'-Diäthyl-äthylendiamin angewandt wurde.

Eine Lösung von 1 g Praseosalz in 5 ccm Wasser wurde mit 1 g symmetrischem Diäthyl-äthylendiamin versetzt, wobei sofort Rotfärbung auftrat. Dann wurde das Reaktionsgemisch etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt; die Lösung färbte sich allmählich orangefarben und es bildete sich allmählich ein geringer, violetter Niederschlag, der wahrscheinlich aus basischem Kobaltsalz bestand. Er wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure etwas eingedampft. Dann wurde erwärmt und die warme Lösung bis zur eben beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt. Über Nacht schieden sich orangegelbe Nadeln aus, die abgesaugt, mit 70%-igem Alkohol gut gewaschen und an der Luft getrocknet wurden (Fraktion I). Die Mutterlauge gab, nachdem sie etwas eingedampft und wieder mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt worden war, eine erneute Krystallisation orangegelber Nadeln (Fraktion II). Aus der nunmehrigen Mutterlauge wurden noch weitere Fraktionen III und IV (orangegelbe Nadeln) erhalten. Schließlich hinterblieb ein rot gefärbter Syrup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Wie aus den nachstehenden Analysen der Hauptfraktionen III und IV, die einen besonders reinen Eindruck machten und vor der Analyse nicht umkrystallisiert wurden, hervorgeht, lag in den orangegelben Krystallen das Luteosalz $[Co\,en_3]Cl_3, 3\,H_2O$ vor. Es hatte also eine Disproportionierung stattgefunden. [1])

Fraktion III.

44,394 mg lufttr. Subst. gaben beim Erhitzen auf 100° i. V. eine Gewichtsabnahme von 6,048 mg.

5,551 mg wasserfreie Subst.: 2,162 mg $CoSO_4$. — 4,319 mg wasserfreie Subst.: 2,900 mg CO_2, 2,850 mg H_2O. — 7,913 mg wasserfreie Subst.: 1,470 ccm N (20°, 747 mm).

---

[1]) Die Krystalle der Fraktionen I und II waren mit denen der Fraktionen III und IV identisch.

Fraktion IV.

42,837 mg lufttr. Subst. gaben beim Erhitzen auf 100° i. V. eine Gewichtsabnahme von 5,687 mg.

6,056, 6,813 mg wasserfreie Subst.: 2,393, 2,682 mg $CoSO_4$. — 4,615 mg wasserfreie Subst.: 3,135 mg CO_2, 3,04 mg H_2O. — 8,588 mg wasserfreie Subst.: 1,525 ccm N (17°, 746 mm).

$[Co\ en_3]Cl_3, 3H_2O$ Ber. H_2O 15,53 Gef. III: H_2O 13,62 IV: H_2O 13,28[1])

Fraktion III.

$[Co\ en_3]Cl_3$	Ber.	Co 14,75	C 18,02	H 7,57	N 21,03
	Gef.	„ 14,81	„ 18,31	„ 7,38	„ 21,27

Fraktion IV.

$[Co\ en_3]Cl_3$	Ber.	Co 14,75	C 18,02	H 7,57	N 21,03
	Gef.	„ 15,03. 14,97	„ 18,53	„ 7,37	„ 20,53

Auf ein Komplexsalz, welches sich vom Praseochlorid durch Einbau von Diäthyl-äthylendiamin ableitet, stimmen die gefundenen Analysenwerte absolut nicht.

2. Versuche mit Chloro-pentammin-kobalti-chlorid (Purpureochlorid)

Reaktion mit Äthylendiamin[2])

Erhitzt man eine Lösung von 2,5 g Purpureochlorid in 20 ccm Wasser mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit 4 g Äthylendiamin-monohydrat, so erhält man eine stark gelborange gefärbte Lösung, aus der beim Versetzen mit Alkohol die gelborange gefärbten Nadeln des Luteochlorids $[Co\ en_3]Cl_3$, $3H_2O$ ausfallen.

Reaktion mit Mono-methyl-äthylendiamin

Man schlämmt 0,25 g Purpureochlorid in 0,3 g Wasser auf und gibt 0,3 g Amin hinzu. Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad tritt Geruch nach Ammoniak auf und es entsteht eine rotbraun bis orange gefärbte Lösung, aus der sich aber weder mit Alkohol noch durch Verreiben mit den verschiedenartigsten Salzen ein Komplexsalz isolieren ließ.

Reaktion mit unsym. Diäthyl-äthylendiamin

Versetzt man eine Aufschlämmung von 1,2 g Purpureochlorid in 5 ccm Wasser mit 2,5 g unsym. Diäthyl-äthylendiamin

[1]) Die Substanz hatte also beim Liegen an der Luft etwas Wasser verloren.

[2]) Vgl. hierzu S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **39**, 8 (1889).

und erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbad, so macht sich wieder Ammoniakgeruch bemerkbar. Nach $^1/_2$ Stunde etwa tritt Schwarzfärbung auf. Filtriert man nun den schwarzen Niederschlag ab und dampft das gelbbraune Filtrat i. V. über konz. Schwefelsäure ein, so hinterbleibt eine zähe, braune, hygroskopische Masse, aus der sich nichts Krystallinisches gewinnen läßt.

Auch die übrigen N-substituierten Äthylendiamine geben mit Purpureochlorid keine faßbaren Produkte.

3. Versuche mit Trichloro-tripyridin-chrom

Reaktion mit Äthylendiamin[1])

Erhitzt man 0,8 g Trichlorokörper auf dem Wasserbad mit 1 g Äthylendiamin-monohydrat, so entsteht eine schöne rotbraune Lösung, aus der sich beim Erkalten das orangefarbene Luteochromchlorid $[Cr\,en_3]Cl_3$, $n\,H_2O$ abscheidet.

Reaktion mit unsym. Diäthyl-äthylendiamin

Erwärmt man 0,2 g Trichlorokörper auf dem Wasserbad mit 0,2 g unsym. Diäthyl-äthylendiamin, dem etwa die gleiche Menge Wasser zugesetzt ist, so tritt bald deutlicher Pyridingeruch auf. Es scheidet sich ein amorphes, graugrünes Produkt ab, das wahrscheinlich ein basisches Chromsalz darstellt. Ein definiertes Chromiaksalz konnte nicht gefaßt werden.

Ebensowenig führte ein Versuch mit sym. Diäthyl-äthylendiamin zum Ziel.

Reaktion mit N-Methyl-N'-diäthyl-äthylendiamin

Erwärmt man 0,2 g Trichlorochromkörper mit 0,3 g Amin und etwa der gleichen Menge Wasser einige Zeit auf dem Wasserbad, so tritt Pyridingeruch auf, wobei sich die Lösung schmutzigbraun färbt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich farblose Krystalle aus, deren farbige Mutterlauge mit keinem der gebräuchlichen Reagenzien eine brauchbare Fällung gab.

[1]) Vgl. hierzu P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **24**, 286 (1900); **29**, 113 (1902).

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany